

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Elektrotechnik
(Energie- und Informationstechnik)

Selektiver Wasserstoffsensor
auf der Basis von halbleitenden
 Ga_2O_3 -Dünnschichten

Thomas Weh

Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. H. Meixner

Tag der Prüfung: 17.12.2001

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 15. Januar 2002

DISTRIBUTION STATEMENT A:
Approved for Public Release -
Distribution Unlimited

20021122 163

AQ F03-02-0389

REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)		2. REPORT DATE 2002	3. REPORT TYPE AND DATES COVERED Dissertation	
4. TITLE AND SUBTITLE Selktiver Wasserstoffsensoren auf der Basis von halbleitenden Ga ₂ O ₃ -Duennschichten Selective Hydrogen Sensors on the Basis of Semiconductors Ga ₂ O ₃ Thin Layers			5. FUNDING NUMBERS	
6. AUTHOR(S) Thomas Weh			8. PERFORMING ORGANIZATION Report Number REPORT NUMBER	
7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) Fakultaet fuer Elektrotechnik, Universitaet der Bundeswehr Muenchen			10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER	
9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)			10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER	
11. SUPPLEMENTARY NOTES Text in German. Title and abstract in German and English, 141 pages.				
12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT Distribution A: Public Release.			12b. DISTRIBUTION CODE	
<p>ABSTRACT (Maximum 200 words)</p> <p>This dissertation focuses on the modification of a semiconductive Ga₂O₃ gas sensor for the detection of hydrogen, realized by the introduction of a Si-O₂ layer on the sensor. Despite experimentation with this initial and multi-tiered subsequent layers, an increase in the sensitivity or selectivity of the hydrogen sensor could not be obtained. The plausible emergence of dipole loadings near the interface of SiO₂ and Ga₂O₃ can be attributed to the defusion of hydrogen in the SiO₂ layer. Finally the hydrogen sensor was integrated into an online-monitoring system for the detection of H₂ in transformers' insulation oil, in order to show its capacity to fulfill its applications under real conditions.</p>				
14. SUBJECT TERMS German, UNIBW, Gas Sensors, Hydrogen sensitivity, Dipole loading, Insulation oil			15. NUMBER OF PAGES	
			16. PRICE CODE	
17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT UNCLASSIFIED	18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE UNCLASSIFIED	19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT UNCLASSIFIED	20. LIMITATION OF ABSTRACT UNLIMITED	

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird die Modifikation eines halbleitenden Ga_2O_3 -Gassensors zur Detektion von Wasserstoff in Raumluft untersucht. Die Modifikation wird durch die Aufbringung einer SiO_2 -Schicht auf den Sensor realisiert, wobei die Schwerpunkte bei der Untersuchung die Herstellungs- und Betriebsparameter sind:

Für eine starke Erhöhung der Wasserstoffsensitivität des modifizierten Sensors gegenüber dem unmodifizierten Ga_2O_3 -Sensor ist die Verwendung einer Bias-Leistung beim Abscheiden der SiO_2 -Schicht unerlässlich. Weiterhin verhindert diese, so verdichtete SiO_2 -Schicht das Anlagern und die Eindiffusion von Gasen anders als Wasserstoff, eine Erhöhung der Selektivität gegenüber anderen Gasen ist die Folge. Als zweiter wichtiger Herstellungsparameter wird die Dotierung der SiO_2 -Schicht mit Ga_2O_3 vorgestellt, die die Reproduzierbarkeit und die H_2 -Sensitivität garantiert. Der dritte entscheidende Herstellungsschritt ist die Ummantelung des H_2 -Sensors mit einer mit Hilfe eines CVD-Prozesses hergestellten weiteren SiO_2 -Schicht. Alle bis dahin für Gase frei zugänglichen, katalytisch aktiven Flächen, welche durch partielle Oxidation H-Atom enthaltender Gase eine Querempfindlichkeit bewirken, werden durch diesen Herstellungsschritt passiviert.

Aufbauend auf die Erfahrungen mit dieser SiO_2 -Schicht wurden auf den Wasserstoffsensor mehrlagige Filterschichten aus verschiedenen Materialien aufgebracht. Durch derartige Sensormodifikationen können zwar die Charakteristik des H_2 -Sensors ändern, eine Steigerung der Sensitivität oder der Selektivität des Wasserstoffsensors konnte aber nicht erreicht werden.

Zur Identifikation des Detektionsmechanismus des H_2 -Sensors wurde dieser sowohl an Raumluft wie auch an „nicht-Luft“-Gasgemischen untersucht, wobei die Eindiffusion des Wasserstoff in die SiO_2 -Schicht vermutet wird. Plausibel erscheint das Entstehen von Dipolladungen nahe dem Interface von SiO_2 und Ga_2O_3 , welche dann vergleichbar dem Palladium-FET [Lun75] die Leitfähigkeit im Kanal des FET beeinflusst.

Abschließend wurde der hier vorgestellte Wasserstoffsensor in ein Online-Monitoringsystem zur Detektion von H_2 im Isolieröl von Transformatoren integriert. Dabei konnte gezeigt werden, daß der Sensor unter realen Bedingungen die Anforderungen an seine Sensitivität, Selektivität und Stabilität erfüllt.

**Reproduced From
Best Available Copy**

**Copies Furnished to DTIC
Reproduced From
Bound Originals**

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Ga ₂ O ₃ Basissensor.....	5
2.1. Funktionsprinzip.....	5
2.1.1. Gassensitive halbleitende Metalloxide.....	5
2.1.1.1. Punktdefekte im Kristallgitter.....	5
2.1.1.2. Oberflächendefekte.....	9
2.1.1.3. Diffusion.....	13
2.2. Präparation des Ga ₂ O ₃ Sensors.....	14
2.2.1. Aufbau des Gassensors.....	15
2.2.2. Präparation von Ga ₂ O ₃ Dünnschichten.....	20
2.2.2.1. Materialeigenschaften des Ga ₂ O ₃	20
2.2.2.2. Abscheiden von Ga ₂ O ₃ -Dünnschichten.....	22
2.2.2.3. Temperung.....	25
2.3. Charakterisierung des Ga ₂ O ₃ Sensors.....	26
2.3.1. Aufbau des Gasmeßplatzes.....	26
2.3.2. Elektrische Meßtechnik.....	28
2.3.3. Gasreaktionen von Ga ₂ O ₃ -Dünnschichten.....	30
2.3.4. Modifikationen.....	38
2.3.5. SiO ₂ -Dünnschichten.....	40
3. Untersuchungen zur Realisierung und Verbesserung eines H ₂ -selektiven Ga ₂ O ₃ - Sensors mittels einer SiO ₂ -Dünnschicht.....	43
3.1. Einfluß der Präparationsparameter.....	43
3.1.1. Heizen des Substrates während des Sputterprozesses.....	43
3.1.2. Gasmisch während des Sputterprozesses.....	44
3.1.3. Bias-Leistung.....	46
3.1.4. Annealingtemperatur.....	50
3.1.5. Einfluß von Dotierungen der SiO ₂ -Schicht.....	55
3.1.5.1. Analyse.....	56
3.1.5.2. Gasmessungen.....	61
3.1.6. Schichtdicke.....	64
3.1.7. Diskussion.....	66

3.2. Einfluß der Betriebsparameter.....	69
3.2.1. Betriebstemperatur.....	69
3.2.2. Passivierung katalytisch aktiver Flächen.....	72
3.2.2.1. Passivierung mit Hilfe einer Dickschichtpaste.....	72
3.2.2.2. Passivierung mit Hilfe einer CVD-Beschichtung.....	75
4. Weiterführende Untersuchungen mit zusätzlichen Filterschichten.....	80
4.1. Eine zusätzliche Filterschicht auf dem Wasserstoffsensor.....	80
4.1.1. Al ₂ O ₃ -Filterschicht.....	81
4.1.2. Ga ₂ O ₃ -Filterschicht.....	85
4.1.3. In ₂ O ₃ -Filterschicht.....	89
4.2. Filtersysteme aus mehreren Schichten.....	91
4.2.1. SiO ₂ -Ga ₂ O ₃ -SiO ₂ -Filterschichtsystem.....	91
4.2.2. SiO ₂ -SrTiO ₃ -SiO ₂ -Filterschichtsystem.....	96
5. Charakterisierung des Wasserstoffsensors.....	100
5.1. Sensorreaktion in feuchter, synthetischer Luft.....	100
5.2. Sauerstofflose Gasgemische.....	103
5.3. Gasgemische ohne Feuchte.....	106
5.4. 4-Punkt Leitfähigkeitsmessungen.....	110
5.5. Messungen mit Feldelektrode.....	114
5.6. Diskussion.....	116
6. Anwendung: Online-Wasserstoffmonitoringsystem an Transformatoren.....	119
6.1. Motivation und Anforderungen.....	119
6.2. Aufbau des Monitoringsystems.....	122
6.3. Messungen.....	127
7. Zusammenfassung.....	131
8. Anhang und Danksagung.....	134
Anhang A: Literatur- und Quellenverzeichnis.....	134
Anhang B: Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen.....	141
Danksagung.....	143

1. Einleitung

Auf der Suche nach umweltfreundlichen, erneuerbaren Energiequellen tritt der Wasserstoff als Energieträger verstärkt in den Mittelpunkt des Interesses. Mit Hilfe dieses Gases ist es zum ersten Mal möglich einen geschlossenen, umweltverträglichen und regenerativen Rohstoffkreislauf zur Energieerzeugung zu realisieren, der die fossilen Brennstoffe vollständig und vollwertig ersetzen kann. Ergeben sich bei der Stromerzeugung oder anderen zentralen großindustriellen Energieerzeugungen noch Alternativen wie Windenergie, Biomasse oder geothermische Energieerzeugung, so bietet sich bei der Frage nach dem zukünftigen Ersatz der fossilen Treibstoffe für den Einsatz in Verkehrsmitteln der Wasserstoff als gangbare Lösung an. Neben der Speicherfähigkeit dieses Energieträgers, der Weiterverwendung von Teilen der jetzigen Infrastruktur sowie der Antriebskonzepte bietet der Wasserstoff eine für Ballungsräume geeignete Energieversorgung ohne nennenswerte Produktion von Schadstoffen.

Um die sicherheitstechnisch unbedenkliche Verbreitung zu garantieren besteht die Notwendigkeit einer konstanten Leckageüberwachung von Systemen, die Wasserstoff als Energieträger verwenden. Schon ab Konzentrationen von 4% H₂ (40000ppm) entsteht in Luft bei Normaldruck und Raumtemperatur ein hochexplosives Gasgemisch [Bev00], das sogenannte Knallgas, das bis zu einer Konzentrationsgrenze von 72% Wasserstoff explosiv ist. Die Entstehung bzw. die Existenz von Knallgas muß unbedingt frühzeitig detektiert werden um entsprechende Gegenmaßnahmen ergreifen zu können. Dieser Umstand betrifft aber nicht nur den Einsatz des Wasserstoffes als Energieträger, auch in der industriellen Verwendung von Wasserstoff besteht Bedarf an Überwachungs- und Kontrolleinrichtungen für dieses Gas.

Wird die Messung der Konzentration des Wasserstoffes mit hoher Genauigkeit gefordert, z. B. bei Produktionsprozessen oder Analysen von Gasgemischen, so werden aufwendige, große und teure Analyseapparaturen unvermeidlich bleiben. Steht aber die Detektion von Wasserstoff an sich im Vordergrund - in diesen Fällen genügt die Detektion eines vorher definierten Schwellwertes - können die oben

beschriebenen Analysensysteme durch kleine und günstige Gassensoren ersetzt werden. Diese Gassensoren erreichen zwar nicht die Auflösung und Genauigkeit von Analysensystemen, bieten aber gravierende Vorteile bezüglich der Mobilität der Systeme, des Preis/Leistungsverhältnisses und der Baugröße. Somit sind derartige Sensoren in großer Stückzahl und in den verschiedensten Anwendungsfällen, vom Automobil bis zur großindustriellen Prozeßüberwachung, einsetzbar.

Im Zusammenhang mit Gassensoren werden immer wieder die drei Hauptanforderungen genannt, Sensitivität, Selektivität und Stabilität, die drei „S“ eines funktionstüchtigen Gassensors. Bedarf es zum Thema Stabilität keiner weiteren Ausführungen so sollen die zwei anderen Begriffe kurz vorgestellt werden:

Die Sensitivität eines Sensors beschreibt die Fähigkeit des Sensor verschiedene Konzentrationen des Zielgases mit gut unterscheidbaren Signaländerungen wiedergeben zu können.

Unter der Selektivität eines Gassensors versteht man die Fähigkeit des Sensors in einem Gasgemisch das Zielgas, in diesem Fall Wasserstoff, zu detektieren ohne sich von Umweltbedingungen oder anderen Gasen beeinflussen zu lassen.

Einer der am verbreitetsten, physikalischen Mechanismen der Detektion von Gasen ist der Einsatz von Festkörpergassensoren. Diese Materialien ändern eine oder mehrere Materialeigenschaften in Abhängigkeit des sie umgebenden Gases, die Auslesung der Sensoren erfolgt durch den Einsatz von verschiedenen physikalischen Prinzipien:

So wird bei der derzeit im Einsatz befindlichen Version der λ -Sonde die Nernstspannung – an einer Membran, die sich zwischen zwei Gasgemischen mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck befindet, tritt eine elektrische Spannung auf – mit Hilfe des Sauerstoffionenleiters ZrO_2 [Wei61] ausgelesen. Die dabei verwendete potentiometrische Betriebsart wird in mehreren Abwandlungen auch zur Detektion anderer Gase als O_2 eingesetzt, darunter auch solche, die kein Referenzgas benötigen [Vel82] [Sub90]. Mit diesen Sensoren ist es auch möglich Wasserstoff über die Änderung der Sauerstoffaktivität zu detektieren.

Ein weiteres Einsatzprinzip in der kommerziellen Gassensorik stellt das kalorimetrische Funktionsprinzip dar. Dabei werden an einem mit einem Oxidationskatalysator beschichteten, geheizten Keramik-Kugeln reduzierende Gase oxidiert [Jon87] [Fir66]. Die dabei entstehende Reaktionswärme stellt den meßbaren Sensoreffekt dar.

Ein erfolgsversprechender Ansatz in der Gassensorik stellt die Verwendung von sogenannten Gas-FETs dar. Diese gassensitiven FeldEffektTransistoren können durch eine geeignete, gassensitive Schicht auf dem Gate des Transistors als Gassensoren betrieben werden. Damit ist es möglich Wasserstoff zu detektieren [Lun75], inzwischen aber auch andere Gase [Bla83]. Eine wesentliche, funktionelle Erweiterung der Gas-FETs stellte die Verwendung von „suspended“-Gate-FETs dar [Cas86] [Do194]. Bei dieser Ausführung befindet sich zwischen der Gateelektrode und dem Kanal ein Luftspalt, in welchen das Gas eindiffundiert und sich auf einer auf dem Gate befindlichen Schicht adsorbiert. Die dadurch entstehende Potentialdifferenz steuert den Transistor. Durch den Einsatz fortschrittlicher Herstellungstechnologien ist es möglich, die Gates separat zu fertigen und in kostengünstigen Aufbauten zu realisieren [Fle00].

Als das in dieser Arbeit verwendete Funktionsprinzip der Gassensorik soll die resistive Änderung des elektrischen Leitwertes bei halbleitenden Metalloxiden verwendet werden [Mad89] [Jon87a] [Wil87]. Durch die Wechselwirkung mit Gasen werden dem gassensitiven Material Elektronen zur Verfügung gestellt, bei einem n-halbleitenden Material wird dadurch die Leitfähigkeit erhöht, oder entzogen, der Widerstand des n-halbleitenden, gassensitiven Materials steigt.

Die am kommerziell erfolgreichsten Vertreter dieses Funktionsprinzips sind bisher Sensoren, die als gassensitives Material SnO₂ verwendeten. Die Gassensitivität dieses Materials beruht auf Korngrenzeneffekten, die Sensitivität bzw. Selektivität lassen sich durch Dotierungen oder Modifikationen mit katalytisch aktiven Materialien erhöhen, auch für Wasserstoff [Cha94] [Kat98] [Wad00]. Nachteile von Sensoren, die SnO₂ als gassensitives Material verwenden, sind lange Burn-In-Zeiten der Sensoren und eine mangelhafte Langzeitstabilität.

Das in dieser Arbeit verwendete gassensitive, halbleitende Metalloxid ist Ga_2O_3 [Fle92], ein stabiles und reproduzierbares Material. Ga_2O_3 zeigt ausgeprägte Sensitivitäten auf verschiedene Gase, darunter Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Alkohole, die Unterscheidung der einzelnen Gase ist aber schwierig. Daher werden Ga_2O_3 -Sensoren mit diversen, selektivitätserhöhende Modifikationen versehen, Dotierungen und Filterschichten sind auch hier die zwei wichtigsten Vertreter [Bau94] [Set96] [Sch97] [Fra98] [San00].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Herstellungs- und Betriebsparameter der Modifikation des Ga_2O_3 -Basissensors mit einer SiO_2 -Dünnschicht zu untersuchen. Diese Modifikation soll den Sensor in einen hochselektiven und sensitiven Wasserstoffsensoren überführen. Anschließend soll versucht werden den Sensor in verschiedensten Umweltbedingungen zu charakterisieren und dessen Detektionsmechanismus zu identifizieren. Abschließend wird die Funktionstüchtigkeit eines solchen Wasserstoffsensors in einer realen Applikation, der Detektion von Wasserstoff im Isolieröl von Transformatoren, überprüft.

2. Ga₂O₃ Basissensor

Grundlage des hier untersuchten Wasserstoffsensors bildet ein Gassensor, dessen gassensitive Schicht aus einer Ga₂O₃-Dünnschicht besteht [Fle92]. Aus der Literatur ist bekannt, daß das dreiwertige Ga₂O₃ eine hohe thermische und chemische Stabilität besitzt und bei hohen Temperaturen n-halbleitend wird. Weiterhin gilt Ga₂O₃ bezüglich der Wirkung als Oxidationskatalysator als nicht aktiv und die verwendete Kristallstruktur dieses Hauptgruppenmetalloxids bleibt bis zu sehr hohen Temperaturen stabil.

In diesem Kapitel soll kurz auf die grundlegenden Eigenschaften, die Detektionsmechanismen und das elektrische Verhalten dieses Sensors sowie dessen Sensorreaktionen auf verschiedene Gasgemische eingegangen werden.

2.1. Funktionsprinzip

2.1.1. Gassensitive halbleitende Metalloxide

Für die in dieser Arbeit verwendeten resistiven Messungen ist die Änderung des elektrischen Leitwertes des halbleitenden Metalloxides als Funktion der Temperatur und der den Sensor umgebenden Gasatmosphäre entscheidend. Im Folgenden sollen die drei wesentlichen Mechanismen, die bei der Wechselwirkung eines Gases mit einem halbleitenden Metalloxid auftreten, näher vorgestellt werden.

2.1.1.1. Punktdefekte im Kristallgitter

Bei Raumtemperatur sind stöchiometrische Metalloxide in der Regel Isolatoren. Die n-Halbleitung des Ga₂O₃ beruht auf einem Sauerstoffdefizit im Kristallinneren, das sich bei ausreichend hohen Temperaturen in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem Sauerstoffgehalt des umgebenden Gasgemisches befindet. Ein Mangel an

Sauerstoff bewirkt das Auftreten von Punktdefekten im kristallinen Bulk. Derartige Nichtstöchiometrien im Volumen werden bei Ga_2O_3 ab einer Temperatur von ca. 800°C gebildet [Fle92].

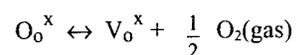
Zur Beschreibung der Punktdefekte wird in dieser Arbeit auf die Notation von Kröger und Vink [Kro56] zurückgegriffen:

Großbuchstaben beschreiben die Stellen des stöchiometrischen Gitters, werden diese von Atomen eingenommen, so wird das Hauptsymbol des Elementnamens verwendet, eine Leerstelle wird mit einem „V“ gekennzeichnet. Analog dazu werden Elektronen mit einem „e“ und Löcher mit einem „h“ dargestellt. Der jeweils zugeordnete tiefgestellte Index stellt die ursprüngliche Belegung des Gitterplatzes dar. Hierbei können Hauptsymbole der Elementnamen oder die Bezeichnung „i“ (interstitial) für Zwischengitterplätze auftreten. Der Ladungszustand einer solchen Stelle wird mit einem hochgestellten Index beschrieben, wobei „x“ für neutral, „•“ für positiv und „‘“ für negativ steht. So steht zum Beispiel:

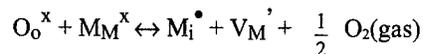
V_o für eine Leerstelle auf einem Sauerstoffplatz (=Sauerstoffleerstelle)
 $\text{Ga}_i^{••}$ für ein zweifach positiv ionisiertes Galliumatom auf einem
 Zwischengitterplatz

Bei sauerstoffdefizitären Metalloxiden wird bei der Art des Punktdefektes unterschieden, ob es sich um eine Schottky- oder Frenkel-Fehlordnung handelt:

Schottky-Defekt: Sauerstoffatome wandern aus dem Kristallinneren des Metalloxids an die Oberfläche der Schicht und gehen in die Gasphase über. Es bleiben unbesetzte Kristallplätze zurück, sogenannte Sauerstoffleerstellen. Diese Sauerstoffleerstellen können im Falle eines n-halbleitenden Materials bis zu zweifach ionisiert werden, wobei die beiden Elektronen der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit dienen. In der Kröger-Vink-Notation entspricht dies:



Frenkel-Defekt: Hier wandern Metallatome von regulären Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze im Kristall, wobei auch diese Zwischengitterplätze positiv ionisiert werden können (maximal bis zur chemischen Wertigkeit des Atoms). Auch hier entstehen Fehlstellen und freiwerdende Elektronen, die zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen:



Nachgestellte Skizze soll die beschriebenen Effekte verdeutlichen:

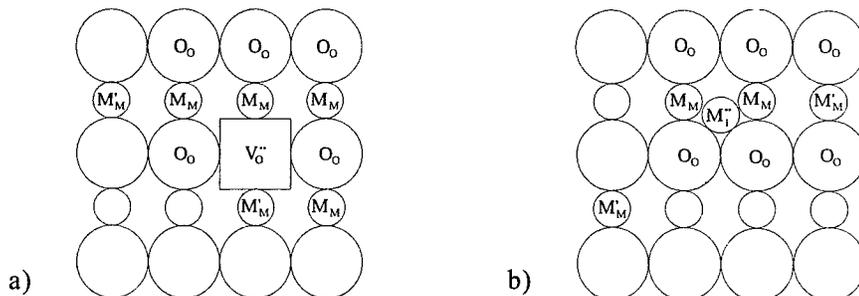


Abb. 2.1: Defektypen eines sauerstoffdefizitären Metalloxids der Formel MO :
 Bildung von a) Sauerstoffleerstellen V_o'' und b) Zwischengittermetallatomen M_i^{\bullet} .

Bei der Beschreibung des Sauerstoffdefektgleichgewichtes ergeben sich je nach Defektyp charakteristische Abhängigkeiten der Ladungsträgerdichte n vom Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ in der Form

$$n \sim p(O_2)^{-m}$$

Je nach Defektyp variiert der Exponent m , dessen Wert aus Typus und Grad der Ionisierung der Punktdefekte resultiert:

<i>Ionisationsgrad</i>	<i>Zwischengitteratome</i>	<i>Sauerstofffehlstellen</i>
einfach ionisiert	m=3/8	m=1/4
zweifach ionisiert	m=1/4	m=1/6
dreifach ionisiert	m=3/16	-

Geht man davon aus, daß die Beweglichkeit der Elektronen nur gering durch das Sauerstoffdefizit beeinflusst wird, so gilt für den Leitwert die gleiche Abhängigkeit wie für die Ladungsträgerdichte [Fle92b]:

$$\sigma \sim p(\text{O}_2)^{-m}$$

Die Bildung von Defektstellen ist temperaturabhängig und beeinflusst so entscheidend die Ladungsträgerdichte [Jar64]. Diese Beziehung läßt sich in folgender Form darstellen:

$$n \sim \exp^{\frac{-E}{kT}}$$

In [Fle92] wurde für Ga_2O_3 bei 800°C bis 1000°C aus dem Leitfähigkeitsverlauf bei Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks ein Exponent von $m=1/4$ gefunden. Als Defekttypen kommen demnach nur einfach ionisierte Sauerstofffehlstellen oder zweifach ionisierte Galliumzwischengitteratome in Frage. Weiterhin wurde für die thermische Aktivierungsenergie ein Wert von ca. $2 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ angegeben. Dies bedeutet, daß der Grundwiderstand von Ga_2O_3 Schichten schon auf kleine Temperaturschwankungen reagiert, eine Temperaturänderung von 10 Kelvin resultiert in einer Änderung von ca. 5% des Grundwiderstandes.

2.1.1.2. Oberflächendefekte

Bei tieferen Temperaturen friert das Sauerstoffdefektgleichgewicht im Kristallgitter ein, eine gassensitive Leitfähigkeit bleibt für halbleitende Metalloxide aber erhalten. Diese gassensitive Leitfähigkeit wird im allgemeinen als Gasadsorption gesehen: Adsorbierte Gasatome bilden Donatoren und Akzeptoren an der Oberfläche des Metalloxids. Hierbei werden zwei Prozesse unterschieden [Mad89]:

Physisorption: Die Bindung des Gases beruht auf Dipol-Kräften (Van der Waals Bindung) mit relativ geringen Bindungsenergien von ca. 0,1eV. Die gebundenen Moleküle werden nicht dissoziiert.

Chemisorption: Das Gasmolekül geht eine chemische Bindung ein, was zu wesentlich stärkeren Bindungen mit Bindungsenergien von mehr als 0,5eV führt. Die adsorbierten Moleküle können dissoziiert werden. Bei Metallen findet die Chemisorption bevorzugt über eine kovalente Bindung statt, bei Isolatoren und Halbleitern tritt oft Ionenbindung auf.

Ein sich der Oberfläche näherndes Molekül wird immer zuerst physisorbiert und erst dann chemisorbiert. Das Energieschema von Abb. 2.2 zeigt die akzeptierte Modellvorstellung durch das Lennard-Jones Modell:

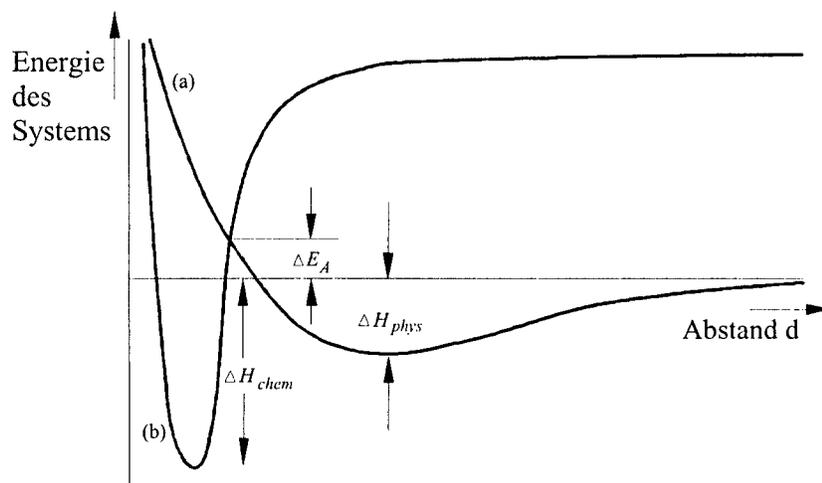


Abb. 2.2: Lennard-Jones Modell für Physisorption und Chemisorption, Kurve (a) beschreibt die molekulare Physisorption, Kurve (b) die dissoziierte Chemisorption.

Ein sich der Oberfläche näherndes Molekül kann entlang der Kurve (a) ohne Aktivierungsenergie in den Zustand der Physisorption laufen. Um auf die Kurve (b), Chemisorption, zu gelangen ist im Normalfall die Aktivierungsenergie ΔE_A notwendig. Der so erreichte Endzustand liegt energetisch gesehen tiefer, das Molekül ist eine Bindung mit der Oberfläche eingegangen. Im Grenzfall tiefer Temperaturen kann die Aktivierungsenergie thermisch nicht aufgebracht werden, bei sehr hohen Temperaturen werden die Potentialbarrieren schnell überwunden, die verbleibende Energie des Systems führt zu einer Dissorption des Moleküls. Die Höhe der Potentialbarrieren ist von der Materialkombination Molekül - Oberflächenmaterial sowie von der Temperatur abhängig.

Bei der Wechselwirkung eines Gases mit der Oberfläche ist entscheidend, wieviel des angebotenen Gases bei einem bestimmten Partialdruck an der Oberfläche adsorbiert wird. Um quantitative Aussagen über die Änderung des Leitwertes in Abhängigkeit des Partialdrucks des Gases treffen zu können, sollen im folgenden drei wichtige Adsorptions-Isotherme angegeben werden:

Langmuir-Isotherme: Dieses stark vereinfachte Modell einer Gasadsorption in Abhängigkeit des Partialdruckes vermag zahlreiche experimentelle Werte in erster Näherung zu beschreiben [Lan18]. Als Voraussetzungen gelten identische Adsorptionsplätze, die nur einfach besetzt werden, und das Verbot der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen.

Für die folgenden Überlegungen wird nachstehendes Gleichgewicht betrachtet:



Mit der Anzahl der Adsorptionsplätze Γ und der Gesamtzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze Γ_{ges} setzt man die Raten für die Adsorption und Desorption an:

$$\begin{aligned} d\Gamma/dt(\text{ads}) &= k_1 * (\Gamma_{\text{ges}} - \Gamma) * p_a \\ d\Gamma/dt(\text{ges}) &= -k_2 * \Gamma \quad \text{mit } p_a \dots \text{ Partialdruck des Gases} \end{aligned}$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung

$$d\Gamma/dt(\text{ges}) = d\Gamma/dt(\text{ads}) + d\Gamma/dt(\text{des}) = 0$$

folgt die Langmuir-Isotherme für nichtdissoziative Adsorption:

$$\Gamma_A = \Gamma_{\text{ges}} * \frac{p_a}{p_a + \frac{k_2}{k_1}}$$

Kennzeichnend für die Langmuir-Isotherme ist, daß sie für den Grenzfall geringen Drucks in ein lineares Gesetz übergeht („Beziehung von Henry“), im Grenzfall hohen Drucks einen Sättigungswert annimmt. Als Kritikpunkte werden aber die nicht vorhandene Gleichwertigkeit der Adsorptionsplätze in der Realität und die nicht berücksichtigte Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander ins Feld geführt. Primär gilt die Langmuir-Isotherme nur für kleine Bedeckungen.

Freundlich-Isotherme: Diese Beziehung zwischen dem Partialdruck des Gases und der Oberflächenbelegung des chemisorbierten Gases wurde empirisch gefunden [Fre26]. Sie gilt für unterschiedliche Adsorptionsplätze:

$$\Gamma = k * p_a^{1/n} \quad \text{mit } n > 1, p_a \dots \text{ Partialdruck des Gases}$$

Die Freundlich-Isotherme kann als Überlagerung von Langmuir-Isothermen für unterschiedliche Adsorptionsplätze hergeleitet werden. Gemäß der jeweiligen Adsorptionenthalpie Q existieren eine Anzahl von Adsorptionsplätzen $f(Q)$:

$$\Gamma(p, T) = \int_{-\infty}^0 \Gamma(Q, p, T) * f(Q) dQ$$

Die Freundlich-Isotherme ergibt sich unter der Voraussetzungen, daß die Anzahl der Adsorptionsplätze exponentiell mit der Adsorptionenthalpie Q abnehmen, gemäß:

$$f(Q) = \alpha * e^{\frac{-Q}{k_s * T}}$$

Im Unterschied zur Langmuir-Isotherme zeigt die Freundlich-Isotherme im unteren Druckbereich keine Linearität und für den Grenzfall hohen Drucks existiert kein Sättigungswert. Daher ist die Freundlich-Isotherme ohne Zusatzannahmen nur in einem mittleren Belegungsbereich anwendbar [Ada82].

Temkin-Isotherme: Diese Isotherme ist ebenfalls für die Beschreibung von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen geeignet [Tem40], sie geht aber von einer linearen Abnahme der Adsorptionsplätze aus:

$$\text{Mit } Q = Q_0 * \left(1 - \frac{\alpha * T}{r}\right) \dots \text{ lineare Abnahme der Adsorptionsplätze}$$

erhält man für den Bereich mittlerer Belegungen:

$$\Gamma_A = \frac{k_b * T}{Q_0 * \alpha} * \ln(p) + \text{konst.}$$

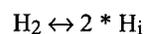
2.1.1.3. Diffusion

Als dritter möglicher Reaktionstyp der Wechselwirkungen zwischen einem Gas und der gasabhängigen, elektrischen Leitfähigkeit eines Metalloxids ist die Diffusion von Gasatomen in das Kristallgitter des Metalloxids zu nennen. Dabei werden Gasatome an Zwischengitterplätzen eingebaut, die dann Kristalldefekten entsprechen. Derartige Defektstellen können ihrerseits gasabhängig ionisiert werden, die elektrische Leitfähigkeit ist somit gasabhängig. Effekte dieser Art sind unter anderem für Materialien wie Palladium [Arm82] oder amorphes Silizium [Han86] bekannt, bei Metalloxiden treten sie eher selten auf.

Bei Göpel et al. [Göp83] wurde die Eindiffusion von Wasserstoff in TiO_2 bei einer Betriebstemperatur von ca. 150°C beobachtet. Dabei werden Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätze zwischen zwei Sauerstoffionen gebunden. Derartige Effekte sind auch bei Ga_2O_3 möglich, da das Vorhandensein von Zwischengitterplätzen möglich erscheint. In [Fle92] wurden Messungen präsentiert, die die gasabhängige Leitfähigkeitsänderung von Ga_2O_3 auf Wasserstoff anhand des Exponenten des empirisch ermittelten Potenzgesetzes auf zwei Effekte einschränken, Eindiffusion von Wasserstoff in das Material oder Chemisorption des Gases auf dem Ga_2O_3 .

Für den Fall der Eindiffusion von Wasserstoff kann wie bei der Berechnung des Sauerstoffdefektgleichgewichtes vorgegangen werden [Fle92]:

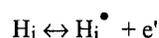
Für die Defektbildung gilt:



Im Gleichgewicht:

$$\frac{H_i^2}{P_{\text{H}_2}} = K_H(T)$$

Für die Ionisation der Defekte gilt:



Im Gleichgewicht:

$$\frac{H_i^{Punkt} * n}{H_i} = K_i(T)$$

Für die intrinsische Ladungsträgerbildung gilt:

$$\text{Null} \leftrightarrow e' + h^\bullet$$

Im Gleichgewicht:

$$n * h = K_i(T)$$

Außerdem gilt die Bedingung der Ladungsneutralität:

$$n = H_i^\bullet + h$$

Eliminiert man die Variablen h , H_i , H_i^\bullet , aus obigen Gleichungen, so erhält man die Beziehung zwischen n und p_{H_2} :

$$n = (K_i * K_H^{1/2} * p_{H_2}^{1/2} + K_i)^{1/2}$$

Für den Grenzfall einer durch H_i -Ionisation bestimmten Ladungsträgerdichte ergibt sich das Potenzgesetz zu:

$$n \sim p_{H_2}^{1/4}$$

2.2. Präparation des Ga_2O_3 Sensors

Um oben beschriebene Wechselwirkungen zwischen Gasen und einem gassensitivem halbleitenden Metalloxid reproduzierbar untersuchen zu können, ist die Verwendung eines standardisierten Sensors unumgänglich. So wurden im Falle der Ga_2O_3 -Schichten in [Fra98] und [Sch98] konstruktive Aufbauten von Hochtemperatursensoren präsentiert, die dem in dieser Arbeit verwendeten Sensoraufbau sehr ähneln. Auch werden in [Fle92] und [Sch98] Ga_2O_3 -Dünnschichten verwendet, die auch beim wasserstoffselektiven Gassensor zu Einsatz kommen. Im Folgenden sollen die wesentlichen Merkmale eines reinen Ga_2O_3 -Dünnschichtensensors beschrieben werden, da auf diesem Grundkonzept der wasserstoffselektive Sensor basiert.

2.2.1. Aufbau des Gassensors

Für die Verwendung von Ga_2O_3 als gassensitives Material müssen einige Voraussetzungen erfüllt werden, die sich auch im Aufbau des Sensors widerspiegeln. So sind die Bereitstellung der gewünschten Betriebstemperatur der Sensorschicht, die Ausführung mit einer möglichst großen Sensoroberfläche oder die reproduzierbare Herstellung des Sensoraufbaues wichtige Themenbereiche.

Heizung des Sensorchips

Ga_2O_3 -Sensoren werden je nach Zielgas im Temperaturbereich von 600°C - 900°C eingesetzt und bedürfen daher einer Heizung. Diese Sensorheizung muß nicht nur in der Lage sein den Sensor gleichmäßig und konstant auf einer Temperatur zu halten, sie sollte auch in der Lage sein kurzzeitig mehr Heizleistung zu liefern, z.B. im Falle einer raschen Temperaturänderung der Sensorumgebung.

Im Sinne einer für den späteren Anwendungsfall wünschenswerten kleinen notwendigen Dauerheizleistung sollten die Gesamtdimensionen des Sensors so gering wie möglich gehalten werden. Daher bietet sich für die Sensorheizung die Rückseite des Sensors an.

Die Sensorheizung wird zwecks Anpassung des Heizgrundwiderstandes als Heizmäander auf der Rückseite des Sensors ausgeführt. Als Material wird bei allen hier beschriebenen Sensoren Platin verwendet.

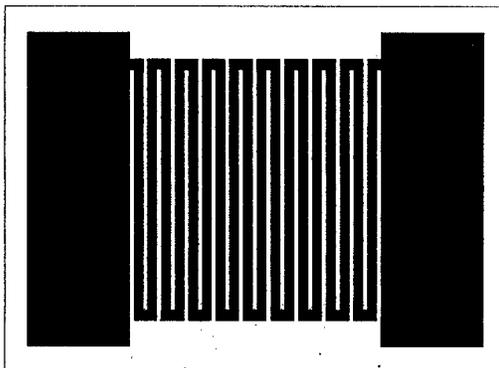


Abbildung 2.3: Heizmäander der Unterseite des Sensorchips in den Dimensionen $2,2\text{mm} \times 1,4\text{mm}$

Der komplette Sensorchip wird auf einem Al_2O_3 -Keramikssubstrat (Fa. Hoechst CeramTec, Typ Rubalit 710, Reinheit 99,6%) prozessiert, Keramiken dieser Ausführung besitzen einen Temperaturexpansionskoeffizienten von ca. 7,5 ppm/K. In Screenings mit anderen Materialien konnte in [Fle92] [Fra94] gezeigt werden, daß Al_2O_3 -Substrate durch ihre Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an das Ga_2O_3 sehr gut geeignet sind; es treten keine Risse oder Abplatzungen auf. Ein in früheren Arbeiten verwendetes Basissubstrat, BeO, wurde aufgrund der toxischen Eigenschaften des Schleifstaubes und der auftretenden Gallium-Beryllium-Mischphasen [Bau94] in dieser Arbeit nicht mehr verwendet.

Die Herstellung der Platinheizung wurde mittels Sputter- und Photolithographieprozessen durchgeführt, bei den verwendeten Strukturgrößen von minimal 100µm eine einfache und reproduzierbare Methode.

Als Sputteranlage wurde eine Z490 der Firma Leybold-Hereaus GmbH verwendet, das Platintarget mit einem Durchmesser von 75 mm besitzt eine Reinheit von 99,99%. Während des Sputterns mit Gleichspannung herrscht ein Sputterdruck von ca. 10^{-3} bar, der durch die Zuführung von 140 sccm Argon erreicht wird. Das Platin selbst wird mit einer Abscheiderate von ca. 30 Å/s und einer Sputterleistung von 170 W abgeschieden.

Als Ätzmaske zum Ionenätzen des Platins wurde der Photoresist AZ4562 der Fa. Hoechst verwendet und in einer Dicke von 6 µm aufgetragen. Diese Dicke des Photolack wurde gewählt, damit die Ätzmaske dem anschließenden Rücksputterprozeß von ca. 3 Stunden widersteht.

Die zum Betrieb des Sensors benötigten Betriebstemperaturen von bis zu 950°C stellen an die Heizung hohe Anforderungen im Bezug auf die Langzeitstabilität der Heizung. Durch die hohe Temperatur wird stets ein gewisser Teil des Platins zur Bildung flüchtiger Platinoxide angeregt, die anschließend abdampfen. Die Abdampfrate ist sehr klein, durch den Dauerbetrieb der Sensoren während mehrerer Jahren aber nicht zu vernachlässigen.

Obwohl sich das Platin noch weit entfernt von seinem Schmelzpunkt bei 1768°C befindet, läßt die mechanische Stabilität schon merklich nach. Damit bilden sich Effekte wie verstärkte Elektromigration in den Leiterbahnen der Heizung aus, die die Lebensdauer der Heizung massiv reduzieren; im Schadensfall ist das Platin der Leiterbahn soweit gewandert, daß die Heizung eine Leiterbahnunterbrechung hat.

Als Gegenmaßnahme werden zusätzliche Schichten auf den Heizungsdrähten aufgebracht, die das Abdampfen des Platins verhindern aber die Funktionsweise der Heizung nicht beeinträchtigen. Weiterhin muß eine ausreichende Haftung zwischen der zusätzlichen Schicht und dem Platin gegeben sein. Die Temperaturexpansionskoeffizienten der verwendeten Materialien müssen zueinander angepaßt sein, da sonst im Betrieb auftretende Temperaturänderungen diese Passivierungsschicht abspalten würden.

Als Material für die Passivierungsschicht wird gesputtertes Al_2O_3 mit einer Schichtdicke von $2 \mu\text{m}$ verwendet, anschließend wird die so aufgetragene Schicht während zehn Stunden bei 1050°C getempert.

Oberseite des Sensorchips

Die Erfassung des elektrischen Leitwertes des Sensors wird mit Hilfe einer Interdigitalstruktur auf der Oberseite des Sensorchips realisiert, die gassensitive Schicht wird auf diese Interdigitalstruktur gesputtert. Für gesputterte Ga_2O_3 -Dünnschichten werden in [Fle92] spezifische elektrische Leitfähigkeiten bei einer Betriebstemperatur von 700°C von ca. 10^{-4} S/m angegeben.

Entscheidend für die Meßbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Ga_2O_3 -Dünnschicht ist vor allem der Abstand der Interdigitalelektroden; wird dieser Abstand zu groß gewählt, steigt der Grundwiderstand des Sensors in nicht meßbare Größenordnungen.

Die hier verwendeten Sensoren weisen bis auf speziell angeführte Ausnahmen einen Interdigitalelektrodenabstand von $10 \mu\text{m}$ auf, die Elektroden selbst sind ebenfalls $10 \mu\text{m}$ breit, die Dicke der Elektroden ist im Mittel $2 \mu\text{m}$. Kontaktiert werden die Elektroden über zwei große Kontaktflächen „Pads“, die links und rechts der Interdigitalstruktur in Abb. 2.4 zu sehen sind. Die Prozessierung der Interdigitalstruktur des Sensors erfolgt mit Sputter- und Photolithographieprozessen in Platin entsprechen denen der Herstellung des Heizdrähtes.

Gleichzeitig muß bei den hier auftretenden relativ hohen Sensorwiderständen der Substratwiderstand berücksichtigt werden. Als Sensorsubstrat wird bei diesem Typ des Hochtemperaturgassensors gesintertes Al_2O_3 verwendet, das gute Isolationseigenschaften aufweist und problemlos weiterverarbeitbar werden kann. Die Oberfläche des Al_2O_3 -Substrates ist auch hinreichend glatt, so daß ohne weitere Arbeitsschritte direkt auf das Substrat gesputtert werden kann.

Bei den für die Sensoren geforderten Arbeitstemperaturen nimmt die Isolationsfähigkeit des Al_2O_3 allerdings stark ab, so daß eine zusätzliche Isolationsschicht aufgebracht werden muß [Kor95]. Weiterhin tritt bei

höheren Temperaturen eine Interdiffusion von Ga^{3+} und Al^{3+} Ionen und somit eine Mischphase auf. Während auf der Heizungsseite des Sensors die abnehmende Isolation und die oben beschriebene Interdiffusion keine Probleme aufwerfen, muß zwischen der Interdigitalstruktur und dem Substrat eine SiO_2 -Schicht prozessiert werden. Diese wird vor den Arbeitsschritten der Interdigitalstruktur gesputtert und anschließend bei Temperaturen von ca. 1050°C während zehn Stunden getempert.

Wurden in früheren Arbeiten [Sch98] [Fra98] noch Sensoren mit den Dimensionen $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ eingesetzt, so werden ab [Fra99] Sensoren mit den Abmessungen $2,2\text{mm} \times 1,4\text{mm}$ verwendet. Dies geschieht ohne Änderung der gassensitiven Eigenschaften, obwohl die Abstände der Interdigitalelektroden von $20\ \mu\text{m}$ in der Version der $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ - Sensoren auf $10\ \mu\text{m}$ in der oben beschriebenen Version der Sensoren geändert wird. Vorteil dieser Verkleinerung ist der gesenkte

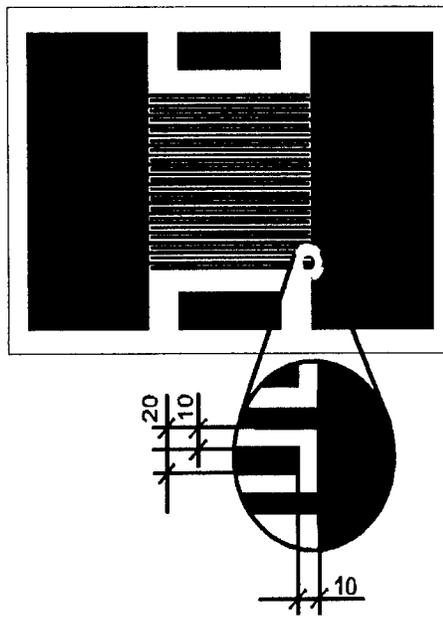


Abbildung 2.4: Interdigitalelektroden und Kontaktierungsflächen auf der Oberseite des Sensorchips, Angaben in μm

Leistungsbedarf der Sensorheizung, der bei den kleineren Abmessungen nur noch ca. 1 Watt bei 700°C beträgt. Weiterhin werden die zwangsläufig auftretenden katalytischen Sensoroberflächen - im Wesentlichen die freiliegenden Kontaktierungsflächen der Interdigitalstruktur - verringert und die Anzahl der auf einem Wafer prozessierbaren Sensorchips wird erhöht. Zusätzlich wird das Gewicht des Sensorchips gesenkt, ein Effekt, der wiederum positiven Einfluß auf die mechanische Widerstandsfähigkeit des Sensors hat.

Die Sensorchips werden mit Hilfe von vier 100 µm dicken Platindrähten auf einen Röhrensockel montiert, die Verbindung der Drähte mit dem Sensorchip wie auch mit dem Röhrensockel erfolgt durch Punktschweißen. Die Platindrähte und Schweißpunkte müssen nicht nur auf das Gewicht des Sensorchips dimensioniert sein, eventuell auftretende Beschleunigungskräfte beim Einbau und im Betrieb müssen ebenfalls schadlos aufgenommen werden.

Bezüglich der Dicke der Drähte selbst ist neben den mechanischen Anforderungen auch noch auf die elektrischen und thermodynamischen Gegebenheiten Rücksicht zu nehmen. Während geringer Eigenwiderstand der Drähte zu einem dickeren

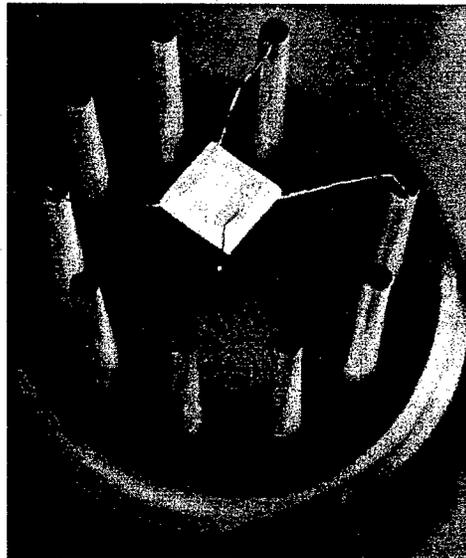


Abbildung 2.5. Sensor der Dimension 3mm x 3mm auf den Röhrensockel gebondet

Querschnitt führen würde, vergrößert bei zunehmender Dicke der Drähte die verstärkte Ableitung der Wärme vom Sensorchip zum Sockel die notwendige Heizleistung auf dem Sensorchip. Die Dicke von 100 µm der Platindrähte stellt daher einen Kompromiß dar, der auch die Verarbeitbarkeit der Drähte beim Punktschweißen berücksichtigt.

2.2.2. Präparation von Ga₂O₃ Dünnschichten

Im folgenden soll kurz die Herstellung von Ga₂O₃-Schichten zur Detektion von Gasen beschrieben werden, wobei speziell auf die Herstellung von Ga₂O₃-Dünnschichten eingegangen wird.

2.2.2.1. Materialeigenschaften des Ga₂O₃

Die chemische Darstellung von Oxiden des Galliums ist erstmals 1878 [Dup78] beschrieben worden, die drei möglichen Formen sind Ga₂O, GaO und Ga₂O₃. Als einziges Oxid des Galliums ist Ga₂O₃ auch bei Temperaturen oberhalb von 700°C stabil [Mcy74], der Schmelzpunkt wird je nach Quelle zwischen 1725°C und 1900°C angegeben.

Ga₂O₃ ist ein amorphes Material, das je nach Herstellungsbedingungen in einer Reihe von verschiedenen Phasen unterschiedlicher Kristallstruktur vorliegen kann. Diese Phasen werden mit α-Ga₂O₃ bis ε-Ga₂O₃ bezeichnet [For51] [Roy52] [Roy53], eine Übersicht bietet Abb. 2.6:

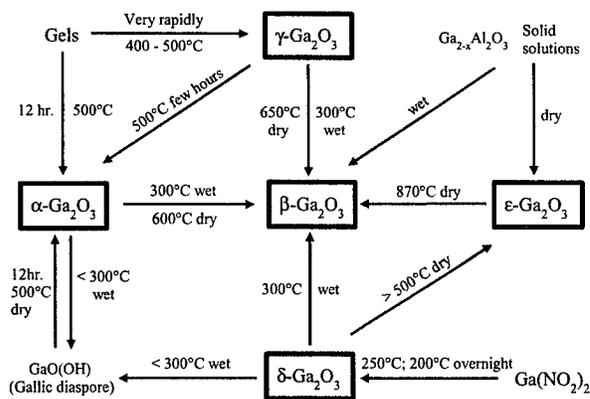


Abbildung 2.6: Schema der Phasenumwandlungen von Ga₂O₃ aus [Roy74]

Entscheiden ist aber, daß sich alle Phasen bei Temperaturen über 870°C in das β-Ga₂O₃ umwandeln. Dieses β-Ga₂O₃ ist dann unabhängig von der Vorbehandlung bei allen Temperaturen stabil [Roy52] [Pas90]. Die Kristallstruktur des β-Ga₂O₃ wurde als monoklin bestimmt [Koh57], wobei jedoch eine starke Neigung zur Zwillingsbildung besteht.

Bei hohen Temperaturen ist Ga₂O₃ ein n-Halbleiter, der ein Bandgap im Einkristall von 4,7eV [Tip65] besitzt, bei polykristallinen Schichten wird ein Wert von 4,2 eV [Kim87] angegeben.

Über 600°C kann bei undotierten Einkristallen und polykristallinen Dünnschichten kein ionischer Anteil der Leitfähigkeit mehr festgestellt werden, die Leitfähigkeit ist ab diesem Wert überwiegend elektronisch. Diese elektronische Leitfähigkeit ist bei Kristallen thermisch aktiviert, wobei für die leicht schichtdickenabhängige Aktivierungsenergie ein Wert von 1,9 eV bis 2,1 eV angegeben wird [Fle92].

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Ga_2O_3 ist, daß sowohl bei Einkristallen wie auch bei Keramiken die gleiche Ladungsträgerbeweglichkeit gefunden wurde [Fle92]. Dies bedeutet, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger im Ga_2O_3 nicht durch Korngrenzen sondern durch das Kristallgitter des Ga_2O_3 begrenzt ist. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit von Gassensoren, die Ga_2O_3 als gassensitives Material verwenden, erleichtert, da Korngrenzeneffekte sehr stark von der Herstellung des Materials abhängen und bereits kleinste Abweichungen in der Herstellung die Eigenschaften so hergestellter Materialien massiv verändern.

2.2.2.2. Abscheiden von Ga_2O_3 -Dünnschichten

Gassensitive Ga_2O_3 -Dünnschichten, wie sie bei den in dieser Arbeit verwendeten Sensoren benutzt werden, sind mit Hilfe von Hochfrequenz-Sputterprozessen [Fre87] auf dem Sensor appliziert worden. Diese Form der Herstellung wurde gewählt, da so prozessierte Schichten exakte Dichten, gut kontrollierbare Schichtdicken und geringe Verunreinigungen aufweisen.

Beim Kathodenzerstäubungsverfahren, einer Vakuumbeschichtungstechnik, wird das Beschichtungsmaterial, das in Form eines festen Targets vorliegt, mit Ionen beschossen. Diese Ionen entstehen bei der Stoßionisation von Elektronen in einem starken elektrischen Feld mit dem Sputtergas Argon. Die aus dem Target herausgeschlagenen Atome werden auf dem gegenüberliegenden Substrat abgeschieden. Ist das Target ein Isolator, kann nicht mehr mit Gleichspannung, wie dies bei leitenden Targets der Fall ist, gearbeitet werden. Bei Targets aus isolierendem Materialien wird ein hochfrequentes Wechselfeld an das Target gelegt. Durch Wahl des Sputtergases, Druck, Zusammensetzung und Heizen des Substrates können Parameter wie Stöchiometrie oder Kristallinität beeinflusst werden. Werden zusätzliche Gase zur Erreichung stöchiometrischer Schichten benutzt, spricht man auch vom reaktiven Sputtern, denn die Verwendung eines stöchiometrischen Targets bedingt nicht Stöchiometrie in der so hergestellten Schicht.

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit gassensitive Ga_2O_3 in Dickschichten mittels Siebdrucktechnologie aufzubringen, die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke und die Porosität der so erhaltenen Schichten werfen in den hier angestrebten Anwendungsfällen Probleme auf. Als größter Nachteil ist hier anzuführen, daß auf Siebdruckschichten keine gesputterten Dünnschichten aufgebracht werden können.

Zur Abscheidung von Ga_2O_3 -Dünnschichten wird eine Leybold-Heraeus GmbH Z490 verwendet, wobei eine planare Magnetron-Konfiguration [Wai78] zur Erhöhung der Sputterrate eingesetzt wird. Die wichtigsten Sputterparameter sind:

- Hochvakuum vor dem Sputtern, Restdruck: typ. 10^{-6} bar
- Sputterdruck: typ. 10^{-3} bar
- Gasgemisch während Sputtern:
 - 50 sccm Argon
 - 10 sccm Sauerstoff
- Sputterleistung: 100 Watt
- Hochfrequenz am Target: 13,56 MHz
- Abscheiderate: 0,07 Å/s
- Substratpotential: geerdet
- Substrattemperatur: auf 500 - 600°C vorgeheizt

Die Zumischung von Sauerstoff zum Sputtergas Argon dient hierbei zur Vermeidung einer stärkeren Unterstöchiometrie der Ga_2O_3 -Schicht bzgl. des Sauerstoffs. Durch die Beheizung des Substrates wird die Kristallitbildung in der abgeschiedenen Ga_2O_3 -Schicht thermisch aktiviert:

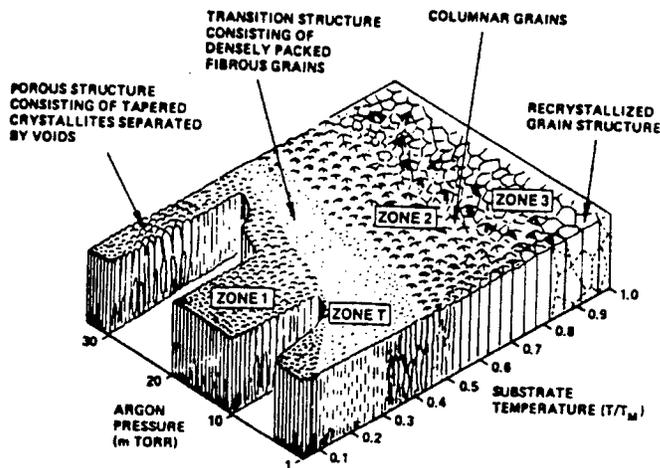


Abb. 2.7: Typische Morphologie einer gesputterten Schicht in Abhängigkeit der Sputterparameter Substrattemperatur und Sputtergasdruck, aus [Tho78]

Ein Problemkreis in Zusammenhang mit dem reaktiven Kathodenzerstäubungsverfahren, wie es hier angewendet wird, stellt die Verunreinigung der prozessierten Schicht mit Rezipientenmaterial oder Material anderer Targets dar. Daraus resultierende Verunreinigungen liegen im Bereich von wenigen 100 ppm [Fle92c] und sind bei Gassensoren dieser Art unkritisch. Weiterhin sind das Vorhandensein einer Schichtdickenvariation über dem Substrat, speziell bei Verwendung von Magnetronanordnungen, und der unbeabsichtigte Einbau des Sputtergases in die prozessierte Schicht als Nachteile dieses Herstellungsverfahrens zu nennen.

Um die Kontaktierflächen der Sensoren nicht zu beschichten wird während des Sputterprozesses der Ga_2O_3 -Dünnschicht eine keramische Streifensputtermaske auf den Sensor gelegt. Auf die Vermeidung von möglichen Abschattungseffekten durch diese Streifensputtermaske ist dabei zu achten.

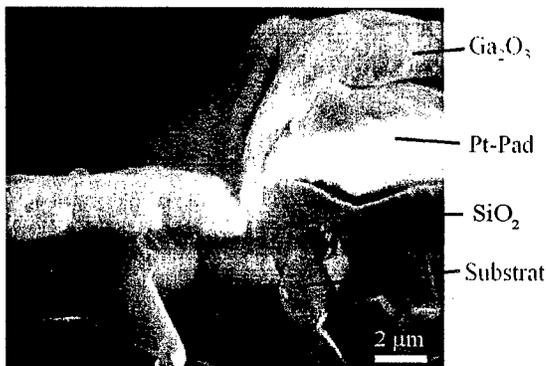


Abbildung 2.8: REM-Aufnahme eines Querbruchs eines Sensorchips, Pt-Pad und Ga_2O_3 -Schicht auf Substrat



Abbildung 2.9: REM-Aufnahme einer Interdigitalelektrode mit Ga_2O_3 besputtert

2.2.2.3. Temperung

Als nächster Herstellungsschritt wird die auf die Interdigitalelektroden abgeschiedene Ga_2O_3 -Dünnschicht einem Annealingprozeß unterzogen. Dieser wird im Standardfall - siehe Kap. 3.1.4. - bei einer Temperatur von 1050°C während zehn Stunden an Laborluft ausgeführt, die Heizrate beträgt ca. 4 - 5 K/Minute. Durch diesen Prozeß wird sichergestellt, daß nur das dreiwertige Oxid des Galliums vorliegt und dies in der stabilen Phase des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Außerdem wird die Annealingtemperatur so hoch gewählt, daß jede später auftretende Betriebstemperatur mindestens 100°C unter der Annealingtemperatur liegt. Dadurch wird eine nachträgliche Veränderung des Kristallgefüges oder ein zusätzliches Kristallitwachstum unterbunden. Weiterhin ist bei Temperaturen nahe 1100°C noch nicht mit dem Einbau von Fremdatomen in das Gitter des Ga_2O_3 zu rechnen.

Als weiterer Effekt wird bei Temperaturen über 900°C das Bulk-Defektgleichgewicht des Ga_2O_3 entsprechend seiner Umgebungsatmosphäre bzw. des umgebenden Sauerstoffpartialdruckes eingestellt. Durch diese Eigenschaft

werden etwaig auftretende Chargenstreuungen der Sensoren durch verschiedene Sauerstoffdefektgleichgewichte beim Sputtern korrigiert und eine größtmögliche Reproduzierbarkeit der Sensoren gewährleistet.

2.3. Charakterisierung des Ga₂O₃ Sensors

Im folgenden Unterkapitel sollen die grundlegenden gasabhängigen Eigenschaften eines Ga₂O₃-Dünnschichtensors, die verwendete Meßtechnik und die Testumgebung der Sensoren vorgestellt werden. Weiterhin sollen mögliche Modifikation des Ga₂O₃-Basis-Sensors dargestellt werden, die in der Literatur bereits angeführt werden.

2.3.1. Aufbau des Gasmessplatzes

Um die Sensoren reproduzierbar und untereinander vergleichbar vermessen zu können wurden die Sensoren, deren gasabhängigen Eigenschaften in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, an einem vollautomatischen Gasmessplatz vermessen.

Dieser ermöglicht die Beaufschlagung der Sensoren mit verschiedenen Gasen in definierten Konzentrationen, vorzugsweise in den bei Applikationen relevanten Größenordnungen.

Die Gase selbst werden Versorgungsleitungen im Haus entnommen, die von zentralen Druckflaschen gespeist werden. Zusätzlich können am Gasmessplatz an zwei zusätzlichen Gaskanälen weitere Gasflaschen angeschlossen werden, die im Normalfall für Sondergase, spezielle Konzentrationen oder leicht entmischbare Gasgemische, verwendet werden. Der Gesamtgasfluß ist zwischen 1 l/min und 3 l/min einstellbar, die computergestützte Steuerung und Überwachung verhindert dabei die Entstehung von toxischen oder explosiven Gasgemischen.

Außerdem ist es möglich dem Gasgemisch Feuchte durch einen Bubbler, Gaswaschflasche, beizumengen, von 0% Feuchte bis hin zu einem % Feuchtegehalt des Gasgemisches von ca. 70%. Zur Vermeidung von Kondensationseffekten an den gasführenden Leitungen sind diese beheizbar ausgeführt.

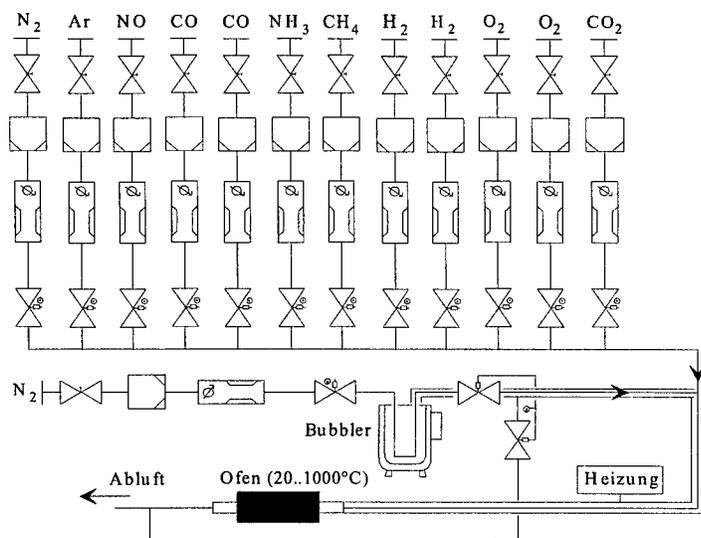


Abbildung 2.10: Prinzipschema des Gasmeßplatzes, gastechnische Verschaltung aus [Sch97]

In der verwendeten Konfiguration des Gasmeßplatzes ist es möglich bis zu acht selbstbeheizte Sensoren zu vermessen, die Gasbeaufschlagungen können manuell oder per Computerprogramm festgelegt werden. Es besteht auch die Möglichkeit einer Fremdheizung von Sensoren oder Sensorschichten in einem Ofen, der eine genauere Kontrolle der am Sensor vorhandenen Temperatur ermöglicht. Da das dem Sensor angebotene Gas in diesem Fall ebenfalls erwärmt wird, ist dieser Meßbetrieb für reduzierende Gase zu ungenau, die Gasmischungen werden durch Reaktionen der Gaskomponenten untereinander verändert.

Als Ergebnis der Messungen werden die einzelnen Widerstands- oder Spannungswerte der Sensoren und die tatsächlich geflossenen Gaspartialdrücke ausgegeben. Die Meßwertaufnahme dieser Parameter erfolgt einerseits durch ein digitales Multimeter Keithley 2000, die Gasflüsse der einzelnen Gase werden vom jeweiligen MFC („Mass Flow Controller“) an den aufzeichnenden Rechner weitergegeben.

2.3.2. Elektrische Meßtechnik

Bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden nur zwei Versionen des resistiven Meßprinzips verwendet:

1. Ein am Gasmeßplatz integrierte Ohmmeter mißt den Widerstand mehrerer Sensoren, indem die Sensoren unterschiedlichen Kanälen zugeordnet sind, die in einem Time-Slot-Verfahren vermessen werden. In diesem Fall liegt die Meßspannung nur zeitweilig an, weiterhin erhöht das Ohmmeter zu höheren Widerständen hin die Meßspannung beträchtlich ($>3V$). Dies kann zu beträchtlichen Verfälschungen des Meßergebnisses führen, siehe Kap. 5.4 Leitfähigkeitsmessungen.
2. Der Widerstand der Sensoren wird über einen Vorwiderstand mit konstant anliegender Spannung über dem Spannungsteiler vermessen. Damit ist sichergestellt, daß die am Sensor anliegenden Spannungen nie den Wert von 1 Volt überschreiten. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich diese Version der Meßwertaufnahme als die geeignetste für den Wasserstoffsensoren heraus.

Bei der Messung des Widerstandes des Wasserstoffsensors ist auf folgenden Umstand Rücksicht zu nehmen:

Vor Beginn der Messungen ist auf die Polung der Meßspannung zu achten, damit der Grundwiderstand des Sensor korrekt gemessen wird. Wird der Sensor zum ersten Mal vermessen, direkt nach der Herstellung, oder wird die Polung der Meßspannung im Vergleich zur letzten Messung geändert, tritt ein Einlaufprozeß des Grundwiderstandes von sehr langer Dauer auf:

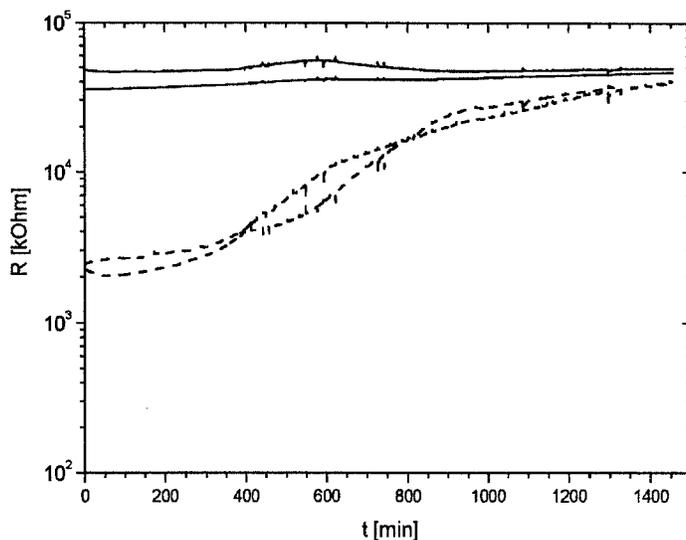


Abb. 2.11: Direkter Vergleich der gemessenen Grundwiderstände von Sensoren ohne Umpolen der Meßspannung (durchgezogene Linien) mit Sensoren nach Umpolen der Meßspannung (gestrichelte Linien) bei einer Betriebstemperatur der Sensoren von 600°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Bei erstmaliger Inbetriebnahme eines H_2 -Sensors oder nach Umpolen der Meßspannung am Wasserstoffsensoren, siehe Abb. 2.11, driftet der Grundwiderstand des Sensors um eine Zehnerpotenz binnen 24 Stunden. Dieses hier gezeigte Einlaufen des Grundwiderstandes kann durch Zugabe von Wasserstoff in mittleren bis hohen Konzentrationen, größer 500 ppm H_2 , deutlich beschleunigt werden. Der Zeitraum der Erreichung des Grundwiderstandes liegt dann in Zeiträumen von 15-30 Minuten. Wird dieselbe Polung der Meßspannung wie bei der direkt vorhergegangenen Messung verwendet, auch wenn diese einen sehr langen Zeitraum zurückliegt und der Sensor in der Zwischenzeit nicht in Betrieb war, tritt ein solcher Einlaufprozeß nicht auf. Die Ausrichtung der in Kap. 3.1.7 diskutierten Dipoladungen dürften für dieses Verhalten verantwortlich sein.

Auf den Einsatz von Wechselstrom-Meßverfahren wurde verzichtet, da sich die hier eingesetzten Meßmethoden als ausreichend erwiesen und der Mehraufwand eines Wechselstrommeßverfahren nicht gerechtfertigt erschien. Ferner wurde der Einsatz von Wechselstrommeßverfahren in [Che98] untersucht, nennenswerte Verbesserungen für den Wasserstoffsensoren sind nicht zu erwarten.

2.3.3. Gasreaktionen von Ga_2O_3 -Dünnschichten

An dieser Stelle soll der Begriff der Sensitivität eingeführt werden, wie er im weiteren Verlauf in dieser Arbeit verwendet wird. Dabei wird der Widerstandswert ohne, R_0 , und während der Gasbeaufschlagung, R_{Gas} , in ein Verhältnis gesetzt:

$$S = \frac{G_{\text{Gas}}}{G_0} = \frac{R_0}{R_{\text{Gas}}} \quad \text{mit } G \dots \text{ elektrischer Leitwert}$$

Dem hier eingeführten Begriff der Sensitivität wird dem in der Meßtechnik weit verbreiteten Begriff der Empfindlichkeit von Sensoren der Vorzug gegeben, da in einer Sensitivitätskurve ein größeres Maß an Information enthalten ist.

Wird bei der gassensorischen Variante der Empfindlichkeit E die Widerstandsänderung in ein Verhältnis zur Konzentrationsänderung des Gases gesetzt

$$E = \frac{(\Delta R)}{(\Delta C)} \quad \text{mit } \Delta C \dots \text{ Konzentrationsänderung}$$

des Gases

und parallel dazu die Sensitivität des Sensors dargestellt, ergeben sich Verhältnisse nach Abb. 2.12:

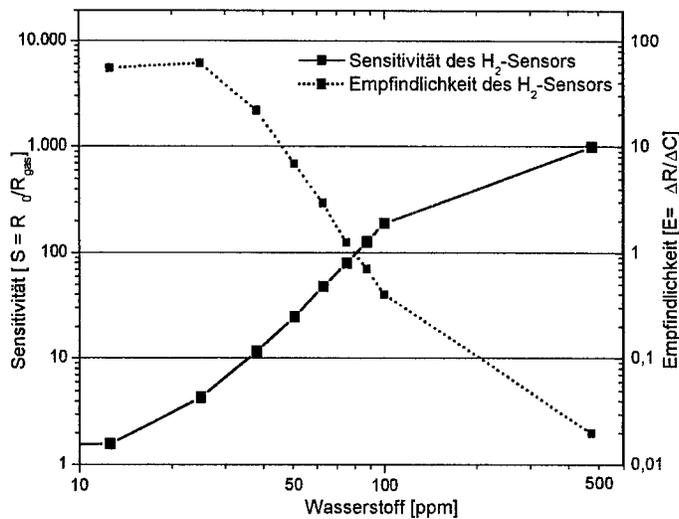


Abb. 2.12: Empfindlichkeit und Sensitivität eines H₂-Sensors in seiner Reaktion auf verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von 650°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Größter Vorteil der Sensitivitätsdarstellung ist die sofort ersichtliche Information, ab wann der H₂-Sensor aus dem Grundrauschen heraustritt.

Ein im weiteren Verlauf dieser Arbeit wichtiger Umstand ist die Aussage in welchem Verhältnis die Sensitivität auf ein Gas zur Sensitivität zu einem anderen Gas steht. Somit können mit Sensitivitätsdarstellungen Aussagen über die Selektivität eines Sensors getroffen werden.

Trotzdem kann die Empfindlichkeit des mit Hilfe der Sensitivitätskurve charakterisierten Sensors qualitativ abgeschätzt werden, indem die Steigung der Sensitivitätskurve als Maß benutzt wird.

Dem Vorteil der größeren Informationsdichte in der Sensitivitätsdarstellung wird somit der Vorzug gegeben.

Ga₂O₃-Dünnschichtsensoren, die bei Temperaturen zwischen 600 bis 1000°C betrieben werden, zeigen markante Sensitivitäten auf verschiedenste Gase. Dabei kann die Gasreaktion einerseits durch die Betriebstemperatur vorgegeben werden, wobei diese durch geeignete Maßnahmen während des Betriebs konstant gehalten werden muß, andererseits können durch Modifikationen die gassensitiven Eigenschaften geändert werden.

Im folgenden sollen die fundamentalen Gasreaktionen eines reinen Ga₂O₃-Sensors, d.h. ohne zusätzliche Modifikationen, näher vorgestellt werden.

Ofenmessungen an Ga₂O₃-Dünnschichten [Fle92]

Eine der Hauptreaktionen einer Ga₂O₃-Dünnschicht, die dem physikalischen Mechanismus der Punktdefekte (Kap. 2.1.1.1.) zugeordnet werden kann, ist die Abhängigkeit des Leitwertes der Ga₂O₃-Dünnschicht vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre.

Wie in [Fle92] gezeigt wird innerhalb weniger Minuten ein thermodynamischer Gleichgewichtswert erreicht, wenn die Betriebstemperatur des Sensors zwischen 850°C und 1000°C liegt. Die dabei gemessene spezifische Leitfähigkeit der Ga₂O₃-Dünnschicht gehorcht einem Potenzgesetz der Form:

$$\sigma \approx p_{O_2}^{-n} \text{ für } 850^\circ\text{C} \ll T \ll 1000^\circ\text{C} \quad \text{mit } n = 1/4$$

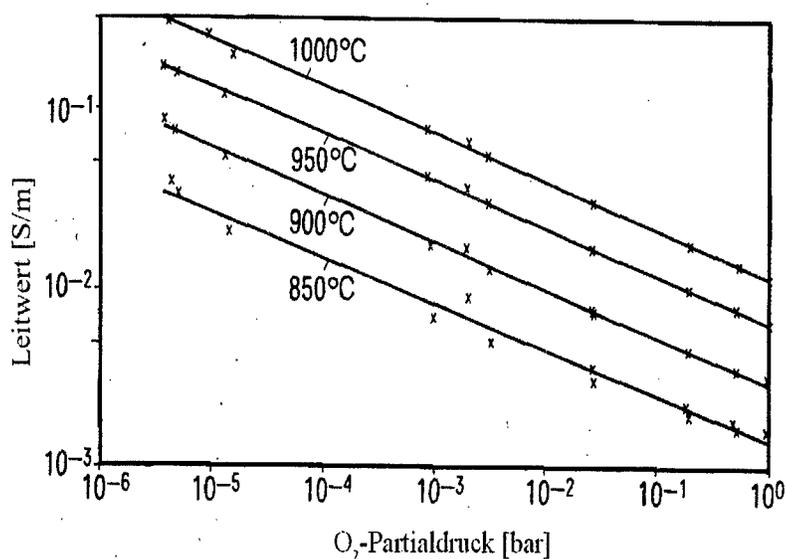


Abbildung 2.13: Spezifische Leitfähigkeit von Ga_2O_3 -Dünnschichten in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck für den Fall thermodynamischen Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen, aus [Fle92]

Dieser spezifische Widerstand der Ga_2O_3 -Dünnschichten wurde als schichtdickenunabhängig charakterisiert, die daraus errechnete Aktivierungsenergie beträgt $E_a \approx 2 \text{ eV}$.

Die Änderungen des Kristalldefektgleichgewichtes von Ga_2O_3 -Dünnschichten aufgrund von verschiedenen O_2 -Partialdrücken kommen bei Temperaturen unter 700°C zum Erliegen. Dementsprechend gibt es unter 700°C auch kein Sensorsignal bei wechselnden O_2 -Partialdrücken. Messungen im Temperaturbereich zwischen 550°C und 700°C zeigen aber eine starke und reversible Reaktion der Leitfähigkeit auf reduzierende Gase. Dies steht im Einklang mit dem in Kap. 2.1.1.2. beschriebenen physikalischen Mechanismus der Oberflächeneffekte, reduzierende

Gase werden zuerst physi- und anschließend chemisorbiert. Dabei werden dem halbleitenden Ga_2O_3 Ladungsträger zur Verfügung gestellt (Donatoren) oder entzogen (Akzeptoren).

Zur Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung ist die spezifische Leitfähigkeit aber keine sinnvolle Größe, da Oberflächeneffekte meist eine Schichtdickenabhängigkeit aufweisen. Den üblichen Konventionen für dünne Schichten folgend wird deshalb die Flächenleitfähigkeit $\sigma_{\text{fläche}}$ als geometrieunabhängige Größe zur Charakterisierung der Schicht verwendet. Der allgemeine Zusammenhang zwischen σ und $\sigma_{\text{fläche}}$ lautet:

$$\sigma_{\text{fläche}} = \int_0^d \sigma(z) dz \quad \text{mit } d \dots \text{Schichtdicke,}$$

$z \dots \text{Koordinate in Dickenrichtung}$

Daraus ergibt sich die Flächenleitfähigkeit $\sigma_{\text{fläche}}$ aus dem Probenleitwert G gemäß:

$$\sigma_{\text{fläche}} = G * \frac{l}{b} \quad \text{mit } l \dots \text{„Länge“, Abstand der}$$

Interdigitalelektroden

$b \dots \text{„Breite“, Summe der Längen von n-1}$
Fingern

In Abb. 2.14 ist die Flächenleitfähigkeit in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes dargestellt:

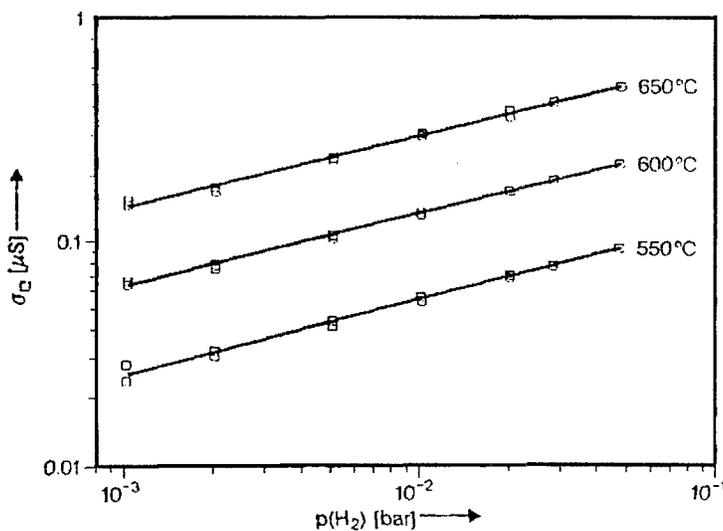


Abbildung 2.14: Flächenleitfähigkeit $\sigma_{\text{fläche}}$ einer 2 μm dicken Ga_2O_3 -Dünnschicht in Abhängigkeit vom H_2 -Partialdruck bei verschiedenen Temperaturen, Meßwerte und „least square fit“, aus [Fle92]

Oben gezeigte Messungen wurden in einem inerten Trägergas, in diesem Fall Argon, durchgeführt, die geometrischen Gegebenheiten wurden der verwendeten Meßstruktur entnommen. Im betrachteten Temperaturbereich ergibt sich somit ein Potenzgesetz zwischen der Flächenleitfähigkeit und dem H_2 -Partialdruck bei konstanter Temperatur zu:

$$\sigma_{\text{fläche}} \approx p_{\text{H}_2}^n \quad \text{mit } n = 1/3$$

Derselbe Exponent im Potenzgesetz ergibt sich auch aus Messungen mit anderen, reduzierenden Gasen, wie CO oder Methan. Unterschiede in der Sensorreaktion sind aber in der Größe der Leitfähigkeitsänderung zu finden, Ga_2O_3 -Dünnschichten reagieren viel stärker auf H_2 als auf quantitativ gleiche Mengen von CO und CH_4 .

Messungen mit Ga_2O_3 -Gassensoren

Wird ein Hochtemperaturgassensor mit einem Aufbau gemäß Kap. 2.2.1. verwendet können die Gasuntersuchungen unter anwendungsnahen Bedingungen durchgeführt werden.

Untersuchungen mit verschiedenen anwendungsrelevanten Gasen in feuchter Luft (20% relative Feuchte) als Trägergas ergeben folgendes Bild:

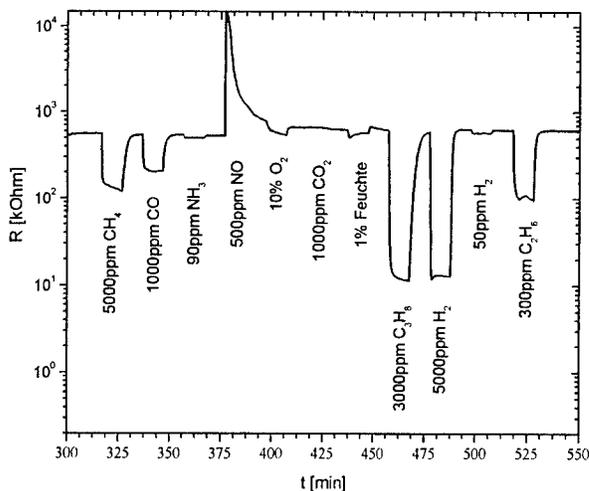


Abbildung 2.15: Sensoreaktion eines Ga_2O_3 -Sensors bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft auf verschiedene technische Gase

Die Sensorreaktionen auf Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind stark ausgeprägt, vergleichbar zu denen der Dünnschichtmessungen im Trägergas Stickstoff. Weiterhin kann eine mit der Zeit abklingende Widerstandserhöhung des Ga_2O_3 -Sensors bei Kontakt mit NO beobachtet werden, markante Leitwertserhöhungen treten bei Kohlenwasserstoffen auf. Keine wesentliche Reaktion des Sensors erfolgt bei Verringerung des Feuchtegehaltes der Atmosphäre

und bei Kontakt mit Kohlendioxid und Ammoniak, die Verringerung des Sauerstoffgehaltes in diesem Ausmaß hat nur geringe Auswirkungen auf das Sensorsignal.

Bedingt durch die Betriebstemperatur von 700°C ist der Detektionsmechanismus der Punkt- bzw. Volumendefekte nicht wirksam, die Abhängigkeit des Sensorleitwertes vom Sauerstoffpartialdruck ist sehr gering. Durch die in diesem Temperaturbereich vorherrschenden Oberflächeneffekte, Wechselwirkung zwischen Gasen und dem halbleitenden Metalloxid auf dem Sensor, treten reduzierende Gase und Gase, die selbst oder bei denen Teile ihrer Moleküle leicht physi- oder chemisorbiert werden können, in den Mittelpunkt der Sensorreaktion.

Zusätzlich kann der Detektionsmechanismus der Diffusion bei diesem Temperaturbereich wirksam sein. Die Eindiffusion von Wasserstoff in das Ga_2O_3 und eine damit verbundene Leitwertserhöhung scheint hier möglich, dies ist bei größeren Molekülen wie Propan unwahrscheinlich. Trotzdem werden Kohlenwasserstoffe wie Propan oder Ethen sehr gut detektiert, durch die heiße Sensoroberfläche werden einzelne Wasserstoffatome abgespaltet, die eine zusätzliche Sensoreaktion bewirken.

Betrachtet man Abb. 2.15 im Gesamten ist ersichtlich, daß ein Ga_2O_3 -Sensor zwar stabile und reproduzierbare Sensorreaktionen auf verschieden Gase hat, ein selektiver Nachweis eines einzelnen Gases so aber nicht möglich ist.

In Vorbereitung auf Kapitel 3 soll an dieser Stelle auch erwähnt werden, daß die Leitwertserhöhung auf Wasserstoff gemäß Abb. 2.15 einen ausreichenden Signalhub bewirkt, die angebotene Konzentration von Wasserstoff, 5000 ppm, liegt aber deutlich über dem angestrebten Konzentrationsbereich von 25 - 2000 ppm H_2 . Wird der Sensor mit derlei Konzentrationen beaufschlagt, ergeben sich Sensitivitäten gemäß Abb. 5.1. Wie zu sehen führen solche Konzentrationen von Wasserstoff zu keiner auswertbaren Sensorreaktion. Stabile Meßwerte bei hoher Selektivität in diesem Konzentrationsbereich zu erhalten stellt die Motivation dieser Arbeit dar.

2.3.4. Modifikationen

Modifikationen des Basissensors können auf mehrere Arten vorgenommen werden, die zwei Hauptklassen der Modifikationen sind die Aufbringung zusätzlicher Schichten, Filter- oder katalytisch aktive Zusatzschichten, und die Dotierung des Ga_2O_3 :

Ga_2O_3 besitzt als gewünschte Eigenschaft keine Wirkung als Oxidationskatalysator, da Gallium ein Hauptgruppenelement ist. Wird aber ein katalytisch aktives Material auf den Ga_2O_3 -Sensor appliziert, so kann die Sensitivität des Sensors modifiziert oder neue Reaktionswege werden erschlossen werden.

In [Bau94] wurden die Auswirkungen von Edelmetalldispersionsschichten auf Ga_2O_3 -Sensoren untersucht. Diese Dispersionsschichten wurden im Falle von Palladium mit Hilfe eines naßchemischen Verfahrens aufgetragen, meist Palladiumchloridlösung, und anschließend getempert. Obgleich im wesentlichen eine Erniedrigung der Sensitivität auf reduzierende Gase festgestellt werden konnte, ergaben die Messungen interessante Anwendungsmöglichkeiten bei Lamdamessungen in Verbrennungsprozessen. Dies ist auf eine veränderte Sauerstoffabhängigkeit der mit Palladiumdispersion behandelten Sensoren zurückzuführen, die durch die katalytisch aktive Dispersion eine Abhängigkeit der Sensoreaktion vom Sauerstoffpartialdruck während der Anwesenheit von reduzierenden Gasen besitzen. Dieser Umstand besitzt allerdings nur Gültigkeit für den Temperaturbereich unter 800°C . Mit Sensoren dieser Art kann das Verhältnis von Gasgemischen mit reduzierenden und oxidierenden Anteilen gemessen werden.

In [Sch97] konnten verschiedene Oberflächenmodifikationen an Ga_2O_3 -Dünnschichtsensoren einigen wenigen Detektionsprinzipien zugeordnet werden. Werden Oberflächenmodifikationen mit CeO_2 oder La_2O_3 auf dem Ga_2O_3 -Sensor appliziert, erhält man katalytisch aktive Oberflächen, die im Temperaturbereich oberhalb von 800°C selektive Sauerstoffsensitivitäten ergeben. Werden hingegen

Materialien wie Fe_2O_3 oder Manganoxide als Oberflächenmodifikationen eingesetzt, erhält man durch Entstehen eines kompensierten Halbleiters reduzierte Gasabhängigkeiten im Vergleich zum ursprünglichen Ga_2O_3 -Sensor.

In [San00] wurde die Wirkung von Ga_2O_3 -Dickschichten, die zusätzlich auf den Sensor aufgetragen werden, untersucht, womit eine verstärkte Störgasunterdrückung, vor allem im bezug auf Alkohole wie Ethanol, erreicht wurde. Gleichzeitig wurde die Sensitivität auf Methan verbessert, so daß ein selektiver Methansensor gefunden wurde. Die Präparation der Dickschicht sowie Schichtdicke sind hier einflußreiche Parameter, die Langzeitstabilität und Robustheit des Ga_2O_3 -Basissensors finden sich auch in dieser Modifikation wieder.

In [Set96] wurden ebenfalls zusätzliche Filterschichten verschiedenster Materialien auf Ga_2O_3 -Sensoren aufgebracht, alle diese Filterschichten wurden mit Hilfe von reaktiven Sputterprozessen appliziert. Mit einer Filterschicht von AlVO_4 konnte eine selektive Widerstandserhöhung bei Sauerstoffverringering beobachtet werden, ferner wurde eine ausbleibende Sensorreaktion auf reduzierende Gase in feuchter Luft gezeigt. Eine Filterschicht aus TiO_2 verringerte die Sensorreaktion auf reduzierende Gase, ohne die Sensorreaktion gänzlich zu unterbinden.

Als für diese Arbeit wesentliche Vorarbeiten sind die Untersuchungen über SiO_2 -Zusatzschichten in [Set96] zu sehen. Bei der Modifikation mit einer SiO_2 -Zusatzschicht wurde die stark erhöhte Selektivität auf Wasserstoff gezeigt, weiterhin ist die Sensoreaktion auf Wasserstoff in ihrer Signalhöhe deutlich stärker als bei einem reinen Ga_2O_3 -Sensor.

Im Zuge der Untersuchungen konnte die prinzipielle Eignung eines Sensors solchen Typs für Wasserstoffmessungen gezeigt werden, die mangelnde Reproduzierbarkeit, verbleibende Störempfindlichkeit auf Kohlenwasserstoffe und Alkohole sowie die fehlende Einsatzmöglichkeit für geringe Konzentrationen von Wasserstoff stellten aber schwerwiegende Problemkreise dar.

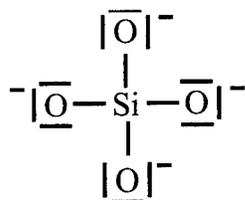
Prinzipiell ist zu sagen, daß sich das Material SiO_2 durch seine Gasundurchlässigkeit gegenüber Gasen anders als Wasserstoff und Helium als Gasfilterschicht anbietet. Dies stellt die Motivation für die weitere Verwendung von SiO_2 auf dem Wasserstoffsensoren dar, im folgenden sollen die für die Verwendung als gassensitive Schicht entscheidenden Materialeigenschaften von SiO_2 beschrieben werden.

2.3.5. SiO₂-Dünnschichten

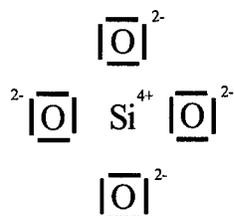
Die Struktur eines Stoffes wird ganz wesentlich von der Wertigkeit der Bestandteile und deren Größe bestimmt, dies trifft auch für die Komponenten von SiO₂ zu. Das Siliziumion hat eine Ionenwertigkeit von +4 und einen Ionenradius von 0,39 Å, die entsprechenden Werte für Sauerstoff betragen -2 und 1,32 Å [Sch88]. Damit genügen zwei O²⁻ - Ionen zur Valenzabsättigung eines Si⁴⁺ - Ions, was der Formel SiO₂ entspricht.

Eine weitere entscheidende Größe für das Verhalten eines Stoffes ist dessen struktureller Aufbau. Ein für diese Eigenschaft wichtige Kennzahl ist das Ionenradiusverhältnis der beteiligten Substanzen im Material, für SiO₂ beträgt dieser Wert $r_S/r_O = 0,30$. Dadurch ist der sich ausbildende Kationen-Anionen-Polyeder ein Tetraeder, d.h. es bilden sich [SiO₄]-Tetraeder aus. Aus den oben erwähnten Überlegungen ist dies nur möglich, falls jedes Sauerstoffatom gleichzeitig zwei Siliziumatomen angehört. Die exakte Schreibweise ergibt sich damit zu SiO_{4/2}, wodurch man wieder zur allgemein üblichen Formel SiO₂ kommt.

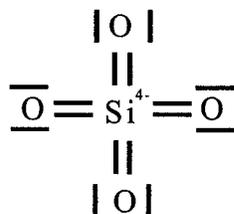
Dieser Tetraederanordnung entsprechend ergeben sich die im SiO₂ vorherrschenden Bindungsverhältnisse, Silizium bildet ein sp³-Hybridorbital. Zu den p-Orbitalen des Sauerstoffes bilden sich σ-Bindungen aus, woraus sich folgende schematische Darstellung des [SiO₄]-Tetraeders ergibt:



Diese Form stellt aber nur einen Grenzfall mehrerer Möglichkeiten dar, denn es besteht auch noch die Möglichkeit einer rein ionischen Bindung,



sowie nach Pauling [Pau80] einer Doppelbindung mit π -Bindungen:



Die tatsächlichen Erscheinungsformen liegen als sogenannter gemischter Bindungszustand vor, da alle drei Formen des SiO_2 gleichberechtigt sind. Weiterhin bestehen mehrere Möglichkeiten der Verknüpfung der Tetraeder untereinander: über Ecken, Kanten oder Flächen. Als die im kristallinen Zustand am häufigsten auftretende Verknüpfung, vor allem für die große Gruppe der Silikate und Quarze, ist die Eckenverknüpfungen der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu nennen; es existieren aber auch Belege für faserige SiO_2 -Modifikationen in [Wei54].

Neben der schon lange bekannten Erscheinungsform des SiO_2 als Quarz treten in den letzten Jahrzehnten weitere Erscheinungsformen in den Vordergrund. Diese oft als nichtkristalline oder amorphe Festkörper bezeichneten Erscheinungsformen erhält man durch Herstellungsmethoden wie Lösungen oder Verdampfung von kristallinen Festkörpern. Dabei ergibt sich nach einem Vorschlag in [Roy70] folgendes Bild des polymorphen SiO_2 :

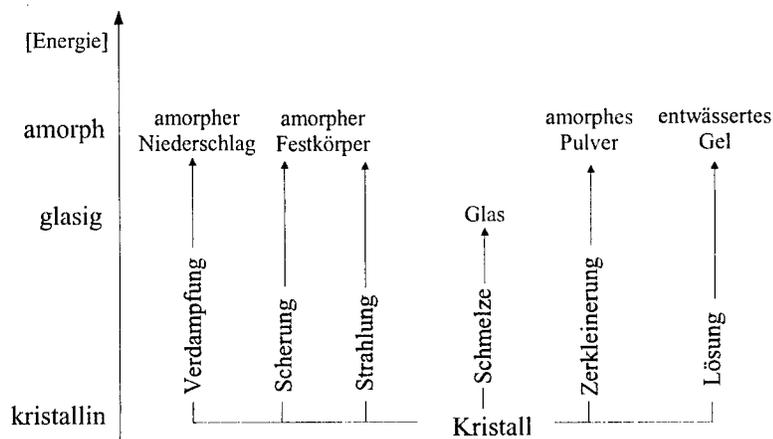


Abb. 2.16: Wege zur Herstellung von nichtkristallinen Festkörpern -
Unterschiede glasig-amorph, aus [Sch88]

Ausgehend von den Unterschieden in der Energie - der Kristall hat die geringste Energie - wird eine Einteilung über das Glas - höhere Energie - bis hin zu den amorphen Erscheinungsformen vorgeschlagen. Damit ergibt sich eine Einteilung der nichtkristallinen Festkörper in Gläser mit ungeordneter Struktur (bei geringer Oberfläche und vorhandener Nahordnung) und in die amorphen Festkörper mit höherer Energie, bedingt durch die große Oberfläche (bei vorhandener Nahordnung) oder durch gestörte Nahordnung (bei geringerer Oberfläche). Dabei ist aber zu beachten, daß die Übergänge zwischen den einzelnen Gruppen nicht scharf abgegrenzt sind, sondern vielmehr fließend ineinander übergehen. Auch sind die Herstellungswege in Abb. 2.16 nicht zwingend spezifisch, so ist es auch möglich unter Umgehung der Schmelze zu einem Glas zu kommen, z. B. aus der Lösung nach einem Sol-Gel-Prozeß.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die verwendeten SiO_2 -Dünnschichten mit Hilfe eines reaktiven RF-Sputterprozesses hergestellt, so daß nach obiger Abbildung mit einer amorphen Struktur zu rechnen ist. Die dabei einflußreichsten Herstellungs- und Betriebsparameter der SiO_2 -Dünnschicht sollen im folgenden diskutiert werden.

3. Untersuchungen zur Realisierung und Verbesserung eines H₂-selektiven Ga₂O₃-Sensors mittels einer SiO₂-Dünnschicht

Im Verlauf dieses Kapitels soll der Einfluß der Herstellungsbedingungen einer auf den Sensor zusätzlich aufgetragenen SiO₂-Dünnschicht auf die Gassensitivität näher untersucht werden. Diese SiO₂-Dünnschicht befähigt den Sensor Wasserstoff selektiv zu detektieren, zusätzlich wird die Sensitivität des Sensors auf Wasserstoff deutlich erhöht.

3.1. Einfluß der Präparationsparameter

Wurde in Kap. 2.2.2.2. das dort vorgestellte reaktive Kathodenzerstäubungsverfahren für die Beschichtung des Sensors mit Ga₂O₃ verwendet, wird diese Herstellungsmethode jetzt für die anschließende Aufbringung der SiO₂-Schicht auf den Sensor verwendet. Die wesentlichen Herstellungsparameter werden im folgenden diskutiert.

3.1.1. Heizen des Substrates während des Sputterprozesses

In der zur Verfügung stehenden Sputteranlage Z 490 besteht die Möglichkeit das Substrat mit den darauf befindlichen Sensorchips zu beheizen. Dieser Heizprozeß wird vor dem eigentlichen Sputterprozeß gestartet, übliche Temperaturen liegen zwischen 400°C bis 700°C je nach abzuschneidender Struktur des Materials. Im Falle der Beschichtung der Ga₂O₃-Basissensoren mit einer SiO₂-Dünnschicht wurde eine Temperatur von ca. 600°C über einen Zeitraum von 20 Minuten gewählt. Eine Variation dieser Temperatur zeigte keinen Einfluß auf die gassensitiven Eigenschaften der Wasserstoffsensoren. Es muß aber eine Mindestzeitdauer von 15 Minuten für die Heizphase des Substrates zum Erreichen einer konstanten Temperatur vor dem Sputterprozeß eingehalten werden.

Das Heizen des Substrates selbst geschieht unter mehreren Gesichtspunkten:

Einerseits sollen eventuell vorhandene Verunreinigungen auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates beseitigt werden. Aus diesem Grund ist die Gasversorgung der Sputteranlage während der gesamten Heizphase aktiviert, der Sauerstoff begünstigt den Abtrag der Verunreinigungen.

Andererseits bietet die vorgewärmte Oberfläche des Substrates und damit der Sensorchips dem abzuschneidenden SiO_2 eine (OH)-freie Oberfläche für den Abscheidungsprozeß, die SiO_2 -Schicht wird gleichmäßig und mit ausreichender Haftung auf den Sensorchips aufgetragen. Auch eventuell entstehende Risse in der SiO_2 -Schicht auf Grund von thermischen Spannungen werden auf diese Weise vermieden. Weiterhin wächst das SiO_2 aufgrund der höheren Oberflächendiffusion dichter auf und haftet somit besser.

Dies sind wesentliche Voraussetzungen für die Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit eines Wasserstoffsensors.

Um die Temperaturverteilung während dieses Herstellungsschrittes aufrecht zu erhalten bleibt die Heizung während des gesamten Sputterprozesses eingeschaltet. Es ist aber mit einer zusätzlichen Erwärmung um ca. 50 Kelvin durch das Plasma zu rechnen. Nach Beendigung des Abscheidungsprozesses wird die Heizeinrichtung zusammen mit der Gaszuführung und der HF-Spannung automatisch abgeschaltet.

3.1.2. Gasgemisch während des Sputterprozesses

Bei Verwendung des reaktiven RF-Kathodenzerstäubungsverfahrens wird ein Gasgemisch benötigt, das im wesentlichen zwei Funktionen erfüllt:

Wie bei allen Kathodenzerstäubungsverfahren kann das erforderliche Plasma nur dann erzeugt werden, wenn ein bestimmter Druck in der Beschichtungskammer vorliegt. Um den Einbau von nicht vorgesehenen Materialien in die herzustellende Schicht zu verhindern, wird die Beschichtungskammer vor dem Sputterprozeß evakuiert. Typische Werte hierfür liegen um 10^{-7} bar bis 10^{-9} bar, je nach geforderter Reinheit der später herzustellenden Schicht.

Für die Erreichung des notwendigen Sputterdruckes wird dann ein definiertes Gasgemisch eingeleitet, der Sputterdruck in der Beschichtungskammer wird dabei konstant auf einem Wert gehalten, die Evakuierungspumpen bleiben aktiv. Somit herrschen in der Beschichtungskammer typische Drücke von 10^{-3} bis 10^{-2} bar, die das „Zünden“ des Plasmas ermöglichen.

Bei der Auswahl des Gasgemisches ist darauf zu achten, daß die verwendeten Gase nicht in unbeabsichtigter Weise in das Material in großem Umfang eingebaut werden. Da dieser Umstand natürlich prinzipiell nicht zu verhindern ist, wird der Sputterdruck so gering wie möglich gewählt, die verwendeten Sputtergase sollen die Materialeigenschaften der so prozessierten Schichten so wenig wie möglich verändern. Typische Sputtergase in diesem Zusammenhang sind Stickstoff und Argon, wobei bei allen hier prozessierten Schichten Argon verwendet wurde. Stickstoff konnte auf Grund der möglichen Entstehung von Si_3N_4 nicht eingesetzt werden.

Das Hauptmerkmal beim reaktiven Sputtern ist die chemische Reaktion des vom Target kommenden Materials mit dem Sputtergas während der Zurücklegung des Weges vom Target zum Substrat. Damit können z.B. oxidische Schichten oder Stickstoffverbindungen auf dem Substrat abgeschieden werden. Prinzipiell besteht die Möglichkeit Targets zu verwenden, die schon die richtige Materialzusammensetzung besitzen, deren Handhabung ist aber oftmals schwierig.

Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, daß die Menge des angebotenen Reaktionsgases korrekt gewählt wird, damit die gewünschten stöchiometrischen Verhältnisse auftreten. Wird bei der Herstellung von SiO_2 zu wenig an Sauerstoff dem Sputtergas beigemischt, so entsteht in der abgeschiedenen Schicht ein bezüglich des Sauerstoffes unterstöchiometrisches Verhältnis zwischen Silizium und Sauerstoff. Die so entstandene Schicht setzt sich aus Silizium und Siliziumdioxid zusammen und besitzt stark veränderte Materialeigenschaften gegenüber einer reinen SiO_2 -Schicht.

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen muß entweder die Zusammensetzung des Gasgemisches genau eingehalten werden oder ein darauf folgender Annealingprozeß wird über einen längeren Zeitraum bei ausreichend hoher Temperatur in Luft durchgeführt.

3.1.3. Bias-Leistung

Generell kann gesagt werden, daß ein an das Substrat angelegte Bias-Potential während des Sputterprozesses eine Verdichtung des abgeschiedenen Materials bewirkt, da die in der Sputtermaschine vorhandenen Gasionen, in diesem Fall hauptsächlich Argonionen, auch in Richtung des Substrates beschleunigt werden. Somit stoßen die beschleunigten Ionen auf die gerade abgeschiedene Schicht und verdichten diese. Weiterhin werden am Substrat schwach gebundene Atome des abgeschiedenen Materials wieder abgetragen, das Resultat ist eine amorphe, in Abhängigkeit der angelegten Bias-Leistung verdichtete, mit einer Fernordnung verschene Schicht.

Bringt man Sensoren, deren abgeschiedene SiO_2 -Schicht mit unterschiedlicher Bias-Unterstützung prozessiert wurde, in Kontakt mit Wasserstoff, ergibt sich folgendes Bild:

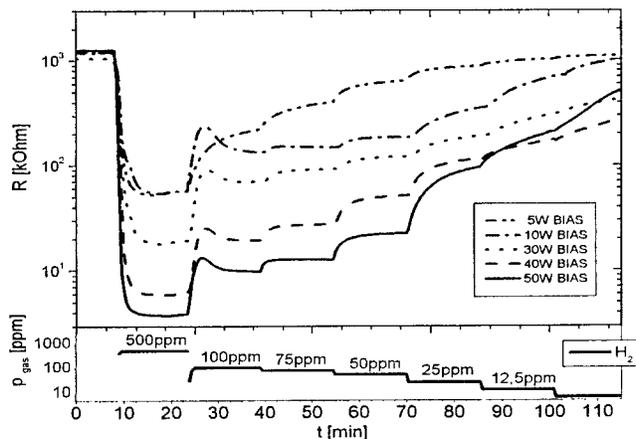


Abb. 3.1: Zeitverlauf der resistiven Sensorreaktion auf verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff in Abhängigkeit der Bias-Leistung bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Mit wachsender Bias-Leistung wird der Signalhub auf die eingestellten Konzentrationen von Wasserstoff vergrößert. Dies trifft nicht nur auf größere Konzentrationen, wie 500 ppm H_2 , sondern in noch stärkerem Maße bei kleinen Konzentrationen von Wasserstoff zu. Die Grundwiderstände der einzelnen Sensormodifikationen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit als gleich anzusehen, die Ansprechzeiten sind vergleichbar. Da die Sensoren unterschiedlich große Signalhübe zeigen und die daraus resultierende Relaxationszeit unterschiedlich lang ist, sind einige Sensoren am Ende dieses Meßzyklus noch nicht auf ihren Grundwiderstandswert zurückgekehrt. Dies ist aber nur auf die in diesem Fall zu kurz gewählte Meßzeit zurückzuführen, nach 1 Stunde kehren alle auf ihren Grundwiderstandswert zurück.

Das bei Sensoren auftretende Überschwingen auf die H_2 -Konzentration von 100 ppm ist mit einer Ungenauigkeit des MFC's (Mass Flow Controller) des Gasmeßplatzes zu erklären, der an seinem oberen Einstellbereich betrieben werden mußte.

Mit Sensoren dieser Empfindlichkeit können Wasserstoffkonzentrationen ab 25 ppm H_2 nachgewiesen werden, wenn eine Bias-Leistung von 50 Watt während der Herstellung der SiO_2 -Schicht verwendet wird. Die in dieser Modifikation maximal nachweisbare H_2 -Konzentration liegt bei ca. 5000 ppm, ab dann geht der Sensor in Sättigung.

Sollten Sensoren für einen oberen Konzentrationsbereich benötigt werden, kann mit Hilfe einer verringerten Bias-Leistung der Meßbereich der Sensoren zu höheren Konzentrationen hin erweitert werden. Diese Sensoren liefern dann erst ab H_2 -Konzentrationen von 50 ppm ein verlässliches Signal, dafür wird die Sättigung erst bei sehr hohen Konzentrationen von ca. 10000 ppm H_2 erreicht.

Auf die Störsicherheit der Wasserstoffsensoren hat die Veränderung der Bias-Leistung keinen Einfluß, wie Abb. 3.2 zeigt:

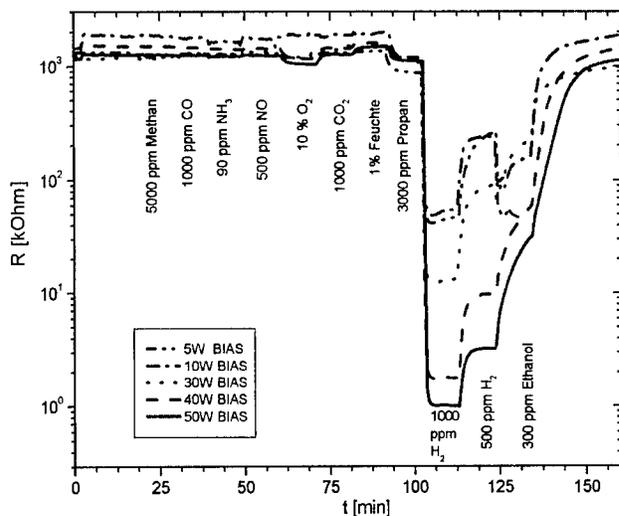


Abb. 3.2: Reaktion von Ga_2O_3 -Sensoren mit einer SiO_2 -Dünnschicht auf verschiedene Gase in Abhängigkeit der Bias-Leistung bei einer Betriebstemperatur von $700^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Werden den Sensoren typische Störgase wie Methan, CO, Ammoniak oder Propan angeboten, zeigen diese unabhängig von der während der Herstellung der SiO_2 -Schicht verwendeten Bias-Leistung keine Sensorreaktion. Eine Halbierung des Sauerstoffanteils oder ein erhöhter NO-Gehalt sowie eine Verringerung des Feuchteanteils lösen ebenfalls keine meßbare Sensorreaktion aus.

Als härtester Test für die Selektivität von Wasserstoffsensoren erwies sich die Untersuchung des Alkohols Ethanol:

Bedingt durch die Struktur des Ethanol - es weist sehr schwach gebundene H-Atome auf - werden diese H-Atome sehr leicht vom Molekül abgespalten. Diese abgespaltenen H-Atome werden von Wasserstoffsensoren dann fälschlicherweise als Wasserstoff detektiert. Beim Einsatz von Sensoren in geschlossenen Räumen ist mit Konzentrationen bis 300 ppm Ethanol zu rechnen, ausgelöst durch alkoholhaltige

Fensterreinigungsmittel oder andere Putzmittel. Aus diesem Grund wurde Ethanol zusätzlich zu den üblicherweise verwendeten Gasen in den Störsicherheitstest aufgenommen.

Die in Abb. 3.2. gezeigten Sensoren zeigen zwar eine Reaktion auf Ethanol, die auf Grund folgender Erwägungen reduziert werden soll:

Einerseits weisen diese Sensoren noch verschiedene katalytische Flächen auf, die Kontaktierungsflächen sowie die Heizung der Sensoren liegen frei zugänglich im Gasstrom. Damit wird der Abspaltungsprozeß der H-Atome von Ethanol wesentlich initiiert. Dieser Umstand wird in Kapitel 3.2.2 näher behandelt, da die Störsicherheit auf Ethanol sehr wohl erhöht werden kann.

Andererseits spielt die verschieden große Empfindlichkeit der Sensoren auf Wasserstoff eine wesentliche Rolle:

Die detektierten H-Atome, die von Ethanol abgespalten wurden, lösen entsprechend der Empfindlichkeit der Sensoren ein Signal aus. Wird die Abscheidung der SiO_2 -Schicht mit großer Bias-Leistung durchgeführt, sind die so prozessierten Sensoren sehr empfindlich auf Wasserstoff. Bei Kontakt mit Ethanol wird das resultierende Sensorsignal groß ausfallen. Sensoren mit geringer Empfindlichkeit, bedingt durch eine geringere Bias-Leistung während der Abscheidung der SiO_2 -Schicht, zeigen damit eine scheinbar höhere Störsicherheit. Vergleicht man aber die gemessenen Widerstandswerte der jeweiligen Sensoren bei Ethanolanwesenheit mit den Widerstandswerten bei Kontakt mit Wasserstoff, ergeben sich vergleichbare, fälschlich detektierte Wasserstoffkonzentrationen.

3.1.4. Annealingtemperatur

Der bei der Herstellung der Sensorschichten durchgeführte Annealingprozeß dient primär zur Stabilisierung der stöchiometrischen Verhältnisse innerhalb der jeweiligen Schichten, wie in Kapitel 2.2.2.3 besprochen.

Prinzipiell ist dabei zu beachten, daß die gewählte Annealingtemperatur des Ga_2O_3 mindestens 100°C über der späteren Betriebstemperatur liegt. Wird dies nicht eingehalten, so kommt es während des Betriebes zu Einlauf- und Drifterscheinungen, da sich die Schicht der Betriebstemperatur entsprechend verändert. Eine dieser Veränderungen, die auch auf die hier verwendeten Ga_2O_3 -Schichten zutrifft, ist das temperaturabhängige Korngrößenwachstum der Ga_2O_3 -Schichten, siehe Abb. 3.4:

Wie in [Hac94] nachgewiesen wurde, kann eine gewünschte Korngröße des Ga_2O_3 mit der Annealingtemperatur eingestellt werden. Dieser Umstand ist deshalb entscheidend, da die so erhaltene Korngröße im Ga_2O_3 die Sensitivität der Ga_2O_3 -Schicht auf verschiedene Gase beeinflusst. Durch eine passende Wahl der Korngröße im Ga_2O_3 kann die Sensitivität auf ein bestimmtes Gas verstärkt oder überhaupt erst ermöglicht werden.

Ein weiterer Effekt in diesem Zusammenhang ist der aus der Korngröße resultierende Grundwiderstand der Sensoren bei einer bestimmten Betriebstemperatur:

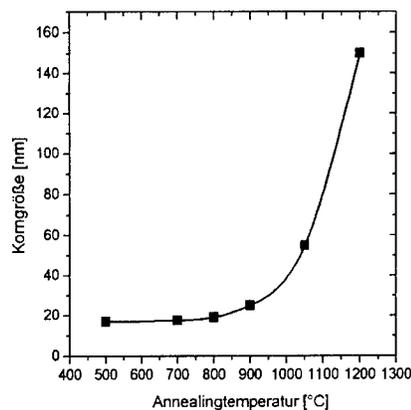


Abb. 3.3: Abhängigkeit der Korngröße des Ga_2O_3 von der Annealingtemperatur aus [Hac94]

Sensoren mit einer höher getemperten Ga_2O_3 -Schicht besitzen einen niedrigeren Grundwiderstand als Sensoren mit einer tiefer getemperten Ga_2O_3 -Schicht, falls beide Gruppen von Sensoren bei gleicher Betriebstemperatur betrieben werden.

Dies gilt vor allem in dem hier verwendeten Betriebstemperaturbereich der Sensoren von 650°C bis 700°C . Bei einer höheren Temperatur der Sensoren, größer 800°C , wurden derartige Effekte nicht festgestellt.

Auch die Aufbringung einer für den selektiven Wasserstoffsensoren essentiellen SiO_2 -Schicht ändert nichts an diesen Verhältnissen, wie Abb. 3.4 zeigt.

Als nächster Schritt wird der Einfluß der Annealingtemperatur auf die gasabhängigen Sensoreigenschaften untersucht:

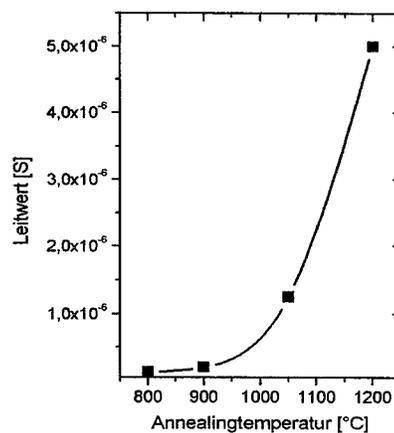


Abb. 3.4: Abhängigkeit des Leitwertes des Ga_2O_3 von der Annealingtemperatur bei einer Temperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

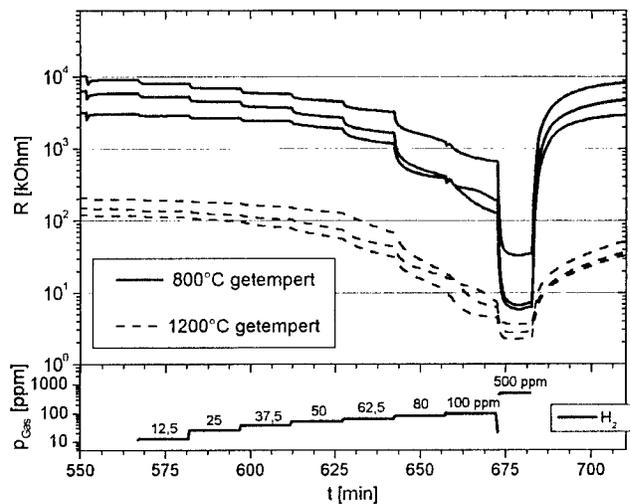


Abb. 3.5: Sensorreaktion von 2 Gruppen unterschiedlich getemperteter H_2 -Sensoren auf Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Deutlich sind die beiden Gruppen von Sensoren zu erkennen, die zwar alle bei gleicher Betriebstemperatur betrieben werden, aber unterschiedlichen Annealingtemperaturen ausgesetzt waren. Die Streuung der Widerstandsverläufe ist durch eine ungenaue Einstellung der Betriebstemperatur begründet, die Sensorreaktion auf unterschiedliche Konzentrationen von Wasserstoff ist innerhalb der jeweiligen Gruppe im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar.

Klar erkennbar ist aber die stark differierende Sensitivität der Sensorgruppen zueinander:

Die Sensorgruppe, die mit 800°C getempert wurde, ist deutlich sensitiver bezüglich Wasserstoff. Betrachtet man die Gruppen getrennt so wird deutlich, daß die mit 1200°C getemperten Sensoren sich mit ihren Sensorsignalen nahe der für die Wasserstoffsensoren typischen Sättigungsgrenze von einigen kOhm befinden. Eine weitere Erniedrigung der Sensorwiderstände durch ansteigende H_2 -Konzentrationen ist damit nicht mehr möglich. Würden die bei 1200°C getemperten Sensoren bei

einer Betriebstemperatur von nur 500°C betrieben, wäre der Grundwiderstand der Sensoren höher und ein größerer Meßausschlag möglich. Da aber die Ansprechzeiten derart getemperten Sensoren bei einer Betriebstemperatur von 500°C jenseits der 30 Minutenmarke liegen, bringt dieser Betriebszustand keinerlei Vorteile.

Wurde bisher nur auf den Annealingprozeß der Ga_2O_3 -Schicht eingegangen, so soll nun dieser Herstellungsschritt für die SiO_2 -Schicht betrachtet werden:

In den hier durchgeführten Untersuchungen konnte keine qualitativen Unterschiede der Sensoren durch Variation in der Annealingtemperatur des SiO_2 gefunden werden:

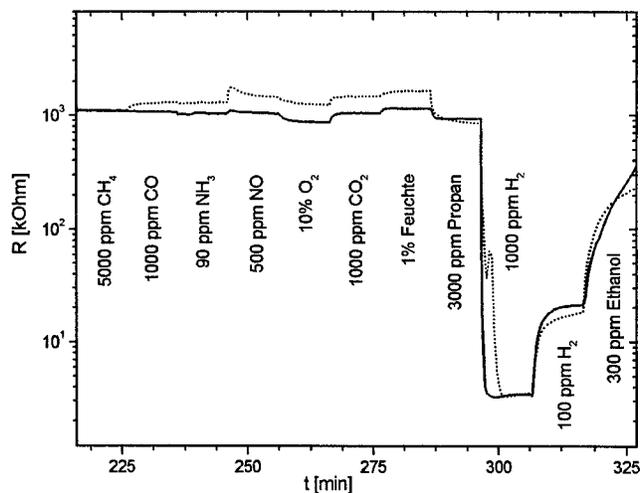


Abb. 3.6: Vergleich zwischen einem Sensor mit einer bei 800°C getemperten SiO_2 -Schicht (durchgezogene Linie) und einem Sensor mit einer bei 1050°C getemperten SiO_2 -Schicht (gepunktete Linie) in ihrer Reaktion auf verschiedene Gase bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter, synthetischer Luft. Ga_2O_3 -Schicht bei beiden Sensoren mit 1050°C getempert

Sowohl die Selektivität als auch die Signalgeneration und Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren sind von der Annealingtemperatur unabhängig. Es wurden auch keinerlei Drifterscheinungen, hervorgerufen durch unvollständiges Annealing auf

Grund zu niedriger Temperatur, gefunden. Derartige Effekte könnten durch noch nicht ausgeglichene Unstöchiometrien entstehen, die sich dann während der Betriebsphase ausgleichen und zu oben beschriebenen Drifterscheinungen führen können.

Desweiteren wurden auch mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlicher Annealingtemperatur der Ga_2O_3 - und der SiO_2 -Schicht durchgeführt, auch wurden die beiden Schichten direkt hintereinander gesputtert und erst dann gemeinsam getempert:

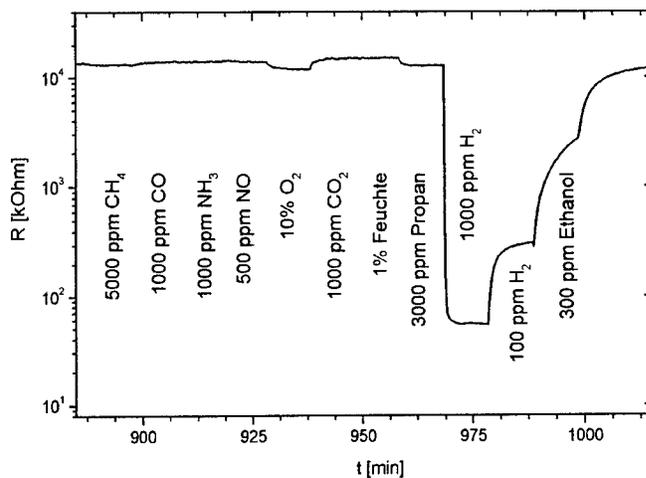


Abb. 3.7: Widerstandsverlauf eines Sensors mit gemeinsam getemperteter Ga_2O_3 - und SiO_2 -Schicht bei einer Annealingtemperatur von 1050°C während 10 Stunden in Reaktion auf verschiedene Gase bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Wie oben zu sehen weist ein derart hergestellter Sensor im Vergleich zu Sensoren, deren Schichten getrennt getempert wurden, einen markant höheren Grundwiderstand auf. Bezüglich der Selektivität und Sensitivität auf Wasserstoff

sind keine Unterschiede zu erkennen, auch die Ansprechzeiten und die Regeneration der Sensoren mit gemeinsam getemperten Schichten ist vergleichbar jener mit getrennt getemperten Schichten.

Da aber der Grundwiderstand dieser Sensormodifikation sehr hoch und mit einfachen Mitteln nicht mehr meßbar ist, wurde von einer weiteren Verwendung abgesehen.

Die in dieser Arbeit mehrheitlich verwendeten Annealingtemperaturen von 1050°C für die Ga₂O₃- und die SiO₂-Schichten wurden auf Grund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander beibehalten. Damit konnten weitere einflußreiche Parameter für die SiO₂-Schicht identifiziert werden, einer davon, die Dotierung der SiO₂-Schicht soll im folgenden behandelt werden.

3.1.5. Einfluß von Dotierungen der SiO₂-Schicht

Da in der zur Verfügung stehenden Sputteranlage im gleichen Rezipienten Platin-, Ga-, Al- und Si-Targets benutzt werden, ist mit wechselseitigen Dotierungen beim Abscheidungsprozeß der einzelnen Schichten zu rechnen. Diese Verunreinigungen entstehen durch Einbau der abgelagerten Materialien, die bei früheren Prozessen an den Wänden und an der Sputterblende abgeschieden wurden. Typische Dotierungen, die durch solche Verunreinigungen entstehen, liegen in der Größenordnung von 1ppm bis hin zu einigen hundert ppm.

In [Fle92] wurde gezeigt, daß die gassensitive Ga₂O₃-Schicht gegen derartige Verunreinigungen relativ unempfindlich ist, einzig Zinn hat größeren Einfluß auf den Grundwiderstand und die Sensitivität. Für SiO₂-Schichten, die als gaselektiver Filter oder funktionelle Schicht auf einem Gassensoren eingesetzt werden, existieren keine Erfahrungen mit Dotierung dieser Art. Zwar zählt die Dotierung von SiO₂ zu den bestuntersuchtesten Materialeigenschaften überhaupt, die kommerzielle Halbleiterherstellung benötigt diese Dotierungen, gasrelevante Materialeigenschaften wurden hierbei aber nicht untersucht.

3.1.5.1. Analyse

Um die vermuteten Dotierungen in den SiO₂-Schichten nachweisen zu können, wurden Analyseproben von SiO₂-Schichten unter genau kontrollierten Sputterbedingungen hergestellt:

Die Schichtdicke der SiO₂-Schicht betrug bei allen Analyseproben im Mittel 200 nm. Anschließend wurden die Proben einem Annealingprozeß unterzogen, der exakt dem weiter untenstehenden Sensoren entspricht. In diesem Fall betrug die Annealingtemperatur 1050°C, die Dauer des Temperprozesses 10 Stunden. Somit wurden 4 verschiedene Probensätze hergestellt, jeweils 2 Stück einer jeden Parametervariation, untenstehende Tabelle weist die Bezeichnungen aus:

Probennummer	Untergrund	vermutete Dotierung
I	Silizium-Substrat + Platin	Gallium
II	Silizium-Substrat + Platin	Gallium
III	Silizium-Substrat + Platin	Platin
IV	Silizium-Substrat + Platin	Platin
V	Silizium-Substrat	Gallium
VI	Silizium-Substrat	Gallium
VII	Silizium-Substrat	Platin
VIII	Silizium-Substrat	Platin

Tabelle 3.1: Aufstellung der Analyseproben mit verwendetem Untergrund und vermuteter Dotierung

Die Mindestgröße der Analyseproben lag bei ca. 0,5 mm², in einer Ecke einer jeden Analyseprobe war der Untergrund für eine elektrische Kontaktierung frei zugänglich, an dieser Stelle war keine SiO₂-Schicht aufgebracht. Vor dem Abscheideprozeß der jeweilig untersuchten SiO₂-Schicht wurden mindestens vier Abscheideprozeße des

Dotiermaterial durchgeföhrt, so daß die Sputterblende und der restliche Innenraum der Sputteranlage an der Oberfläche mit diesem Dotierstoff beschichtet waren. Weiterhin wurden zwei Gruppen von Analyseproben auf Siliziumsubstraten angefertigt, eine Gruppe mit einem Platinuntergrund, bei der anderen Gruppe wurde direkt auf das Siliziumsubstrat gesputtert. Die Verwendung eines Platinuntergrundes von 20 nm diente vor allem dazu, die aufgebraachte SiO₂-Schicht von der natürlichen SiO₂-Schicht des Substrates zu unterscheiden. Andererseits stellte sich diese Platinschicht beim Nachweis von Platindotierungen in der gesputterten SiO₂-Schicht als nachteilig heraus, wie obenstehende Ergebnisse zeigen.

Alle diese Analyseproben wurden hierzu im Rahmen des BMBF Forschungsverbundes LEGUAN an das Fresenius Institut, Dresden, gesendet, um dort die Elemente mit einer wellenlängendispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse analysieren zu lassen:

Die Analyseproben wurden mit einem Leitlack kontaktiert und zur Vermeidung von elektrischen Aufladungen mit Kohlenstoff bedampft. Als Anregungsbedingungen wurden vom Institut Fresenius folgende Werte gewählt:

Probe I - IV:	4 kV/50 nA
Probe V - VIII:	5 kV/100 nA

Für die Proben I - IV wurde die etwas niedrigere Anregungsspannung verwendet, um die Platinunterlage nicht mit anzuregen. Generell ist noch anzumerken, daß mit Hilfe dieser Methode Elemente, die eine Ordnungszahl kleiner 5 besitzen, nicht nachgewiesen werden können.

Im ersten Schritt der Untersuchungen wurde ein Übersichtsscan durchgeföhrt, damit können die in mittleren und großen Konzentrationen vorkommenden Elemente nachgewiesen werden:

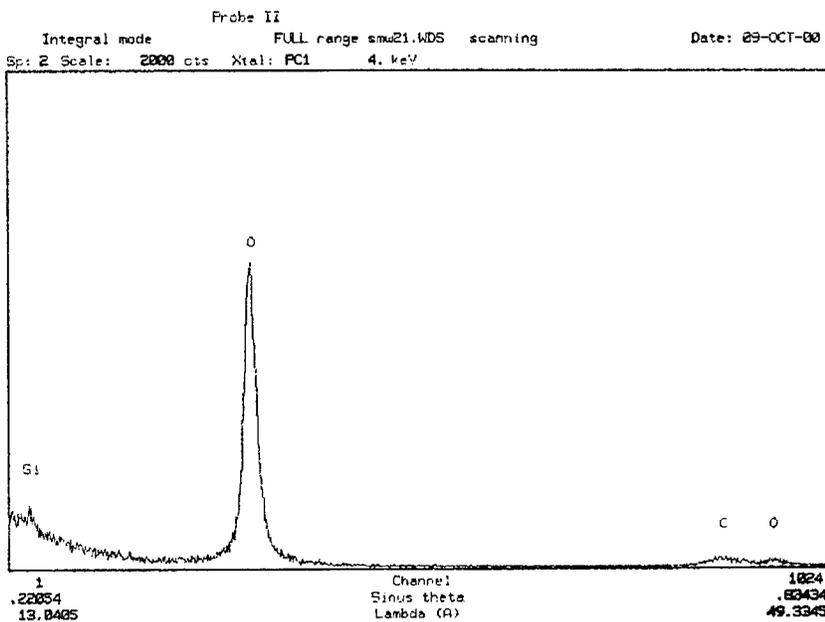


Abb. 3.8: Übersichtsspektrum, hier Probe II, der Elektronenstrahlmikroanalyse im Bereich $\lambda=13$ bis $50,3 \text{ \AA}$ mit Bezeichnung der nachgewiesenen Elemente

Die Übersichtsspektren bei diesen Wellenlängen aller untersuchter Proben sehen einander sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der Höhe des Sauerstoffpeaks. Der zu erkennende Kohlenstoffpeak resultiert aus der Kohlenstoffbedampfung der Analyseproben, Silizium und Sauerstoff sind Bestandteile der SiO_2 -Schicht. Es wurden keine anderen Elemente bei den Analysen gefunden.

Da bei den Proben I-IV Gallium und bei den Proben VII-VIII Platin bereits durch die Übersichtsspektren nachgewiesen werden konnten, konnte auf eine weitere, genauere Analyse dieser Proben bezüglich der genannten Elemente verzichtet werden. Ein typischer Übersichtsspektrum, hier Probe II, für den Wellenlängenbereich von $\lambda=5,8$ bis $22,1 \text{ \AA}$ ist im folgenden gezeigt:

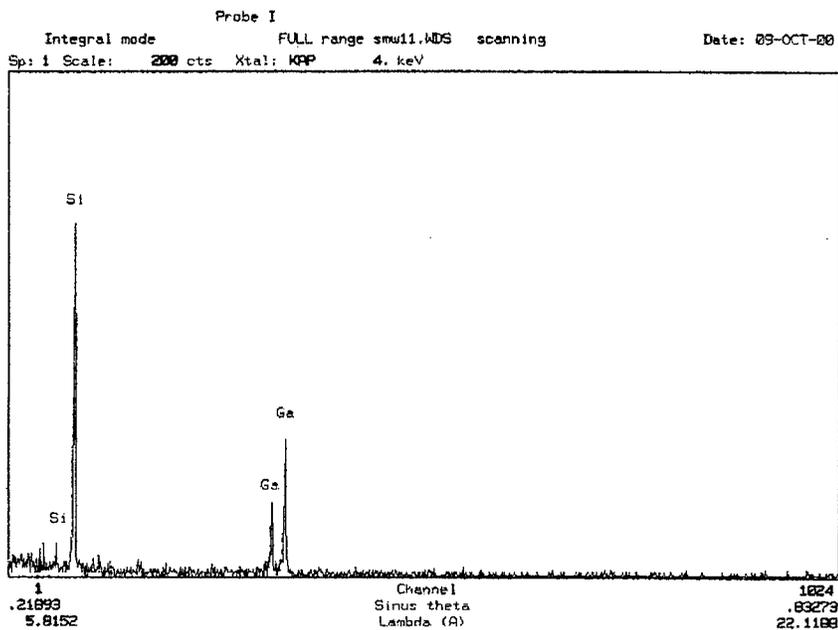


Abb. 3.9: Übersichtsspektrum, hier Probe I, der Elektronenstrahlmikroanalyse im Bereich $\lambda=5,8$ bis $22,1 \text{ \AA}$ mit Bezeichnung der nachgewiesenen Elemente

Um Gewissheit über die Existenz der noch nicht nachgewiesenen Elemente bzw. deren Konzentrationen zu erhalten, wurden einige Analyseproben nochmals mit veränderten Meßparametern gescannt. Zur Erhöhung der Nachweisgrenzen wurde der erfaßte Wellenlängenbereich verkleinert und die Meßzeit pro Kanal erhöht. Der so erfaßte kleinere Wellenlängenbereich umfaßte dann nur noch die Wellenlängen, bei denen die vermuteten Elemente Gallium und Platin nachweisbar sind.

In nachfolgender Tabelle sind die Analyseergebnisse zusammengefaßt, wobei eine relative Abschätzung für die vorhandenen Konzentrationen von Gallium und Platin angegeben ist:

Probe	Untergrund	Dotierung des SiO ₂ mit	nachgewiesene Ga-Konz.	nachgewiesene Pt-Konz.
I	Si-Substrat + Pt	Ga	++	
II	Si-Substrat + Pt	Ga	++	
III	Si-Substrat + Pt	Pt	++	+
IV	Si-Substrat + Pt	Pt	++	+
V	Si-Substrat	Ga	+	+
VI	Si-Substrat	Ga	+	+
VII	Si-Substrat	Pt		++
VIII	Si-Substrat	Pt		++

mit: ++ relativ hohe Konzentration des Elements
 + relativ niedrige Konzentration des Elements

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der vermuteten und tatsächlich nachgewiesenen Dotierungen für die Analyseproben

Betrachtet man die Ergebnisse der jeweiligen Gruppe von Proben, die den gleichen Untergrund besitzen, so stimmen die Analyseergebnisse tendenziell mit den vermuteten Dotierungen in der SiO₂-Schicht sehr gut überein. Sowohl Gallium als auch Platin konnten in den jeweilig dotierten Analyseproben in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden.

Entscheidend scheint aber der Untergrund der Analyseproben zu sein, die beiden Gruppen von Analyseproben haben zueinander nur grobe Übereinstimmung in der Tendenz der Konzentrationen der jeweiligen Elemente. Trotzdem spiegeln die Proben innerhalb einer jeden Gruppen als auch beider Gruppen zueinander die vermuteten Dotierungen wieder.

3.1.5.2. Gasmessungen

Um Aussagen über das Sensorverhalten dieser Schichten bei Gaskontakt zu erhalten wurden gleichzeitig mit den Analyseproben Sensorchargen hergestellt, deren SiO₂-Schicht den gleichen Sputterbedingungen wie die Analyseproben ausgesetzt waren. Somit konnte weitgehend sichergestellt werden, daß in den unten gezeigten Sensoren dieselben Dotierungen in der SiO₂-Schicht wie in den Analyseproben vorhanden waren. Anschließend wurden die Sensoren in Kontakt mit Wasserstoff gebracht, zuerst die Sensoren, deren SiO₂-Schicht mit Platin dotiert ist:

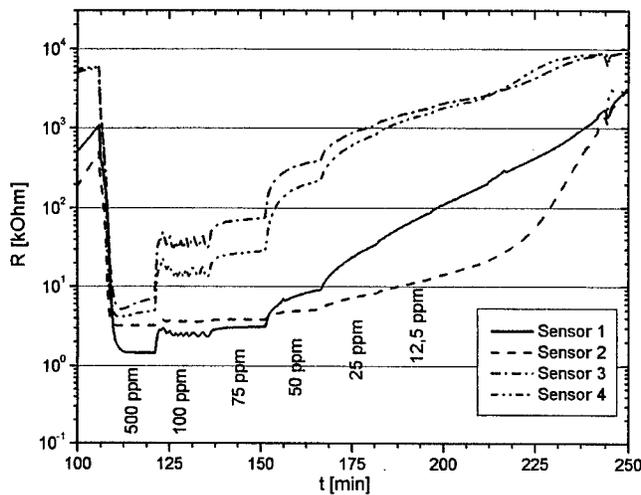


Abb. 3.10: Widerstandsverläufe von H₂-Sensoren, deren SiO₂-Schicht eine Platin-Dotierung aufweist, bei Anwesenheit von Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von 650°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Auffällig ist die sehr schlechte Reproduzierbarkeit der Gassensitivität, die Sensoren weisen stark differierende Widerstandswerte bei allen anliegenden H_2 -Konzentration auf. Die Regenerationszeiten der Sensoren nach Gasangebot sind ebenfalls unterschiedlich und im Gesamten länger als bei Sensoren mit einer undotierten SiO_2 -Schicht. Sehr kleine Wasserstoffkonzentrationen, 50 ppm oder 25 ppm H_2 , werden nur sehr ungenau wiedergegeben, selbst die Grundwiderstände unterscheiden sich in bedeutendem Ausmaß.

Werden hingegen Sensoren, deren SiO_2 -Schicht mit Ga_2O_3 dotiert ist, in Kontakt mit Wasserstoff gebracht, zeigen sich folgende Sensorreaktionen:

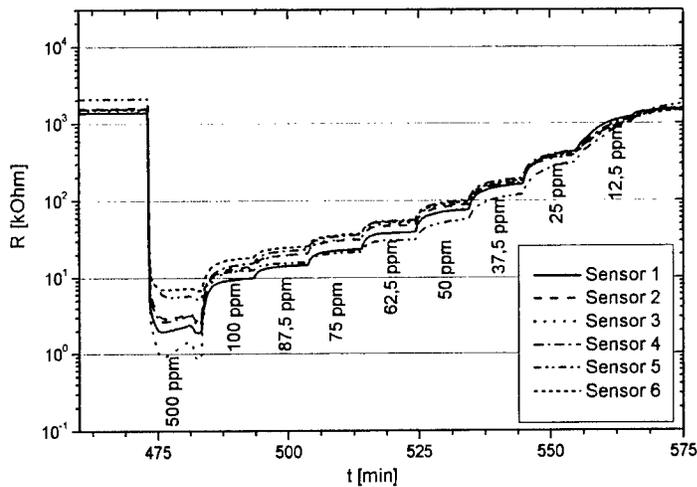


Abb. 3.11: Widerstandsverläufe von H_2 -Sensoren, deren SiO_2 -Schicht eine Ga_2O_3 -Dotierung aufweist, bei Anwesenheit von Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von $650^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Sensoren, deren SiO_2 -Schicht mit Ga_2O_3 dotiert ist, sind hoch reproduzierbar, zeigen im Rahmen der Meßtoleranz gleiche Widerstandswerte und Signalhübe bei allen angelegten Wasserstoffkonzentrationen und regenerieren sich innerhalb kurzer Zeit

wieder bis zum Grundwiderstand. Die unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationsstufen sind klar zu erkennen und die Linearität der Empfindlichkeit ist über den vollen Meßbereich gegeben. Die Unterschiede in den Widerstandswerten bei der H_2 -Konzentration von 500 ppm sind auf die unterschiedlichen Einbauplätze der Sensoren am Gasmeßplatz zurückzuführen.

3.1.6. Schichtdicke

Um Vollständigkeit bei der Charakterisierung des Präparationsprozesses von Wasserstoffsensoren zu erlangen, soll im folgenden der Einfluß der Schichtdicken von Ga_2O_3 und SiO_2 auf das Sensorverhalten untersucht werden.

Wie in [Fle92] gezeigt wurde, zeigen sich bei Variation der Schichtdicken von Ga_2O_3 -Dünnschichten keine Änderungen im gassensitiven Sensorverhalten. Es kann von einer schichtdickenunabhängigen spezifischen Leitfähigkeit von Ga_2O_3 -Dünnschichten ausgegangen werden: Die Gesamtleitfähigkeit der Sensoren nimmt mit einem linearen Verlauf bezüglich der Schichtdicke zu.

Dies wurde auch in mehreren Testreihen an Wasserstoffsensoren nachgewiesen:

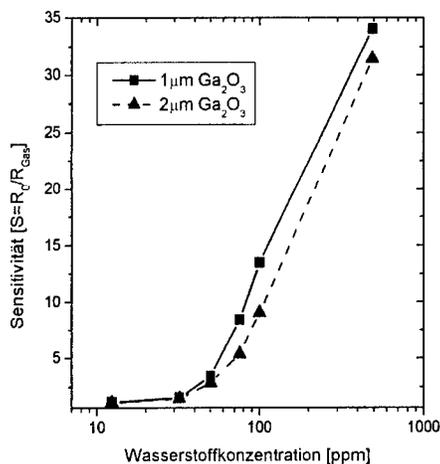


Abb. 3.12: Vergleich der Wasserstoffsensitivität zwischen Sensoren mit einer $1\mu\text{m}$ (durchgezogene Linie) und einer $2\mu\text{m}$ dicken Ga_2O_3 -Schicht (gestrichelte Linie) bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Sensoren mit einer 1 μm dicken Ga_2O_3 -Schicht verhielten sich gleichwertig zu Sensoren mit einer 2 μm dicken Ga_2O_3 -Schicht unter der SiO_2 -Schicht. Sowohl die Selektivität als auch die Sensitivität dieser zwei Gruppen von Sensoren war im Rahmen der Meßgenauigkeit ident. Im Ansprechverhalten der Sensoren und in der Regeneration nach Wasserstoffkontakt sind ebenfalls keine Unterschiede feststellbar.

Somit bestätigt sich, daß eine Änderung der Schichtdicke des Ga_2O_3 keinen Einfluß auf das gassensitive Verhalten von Wasserstoffsensoren hat.

Variiert man die Schichtdicke der SiO_2 -Schicht auf ansonsten identisch präparierten Sensoren - gleiche Ga_2O_3 -Schichtdicke, gleiche Annealingtemperaturen u.s.w. - zeigt sich im Rahmen der Probenstreuung ebenfalls kein Einfluß der Schichtdicke auf die Sensoreigenschaften:

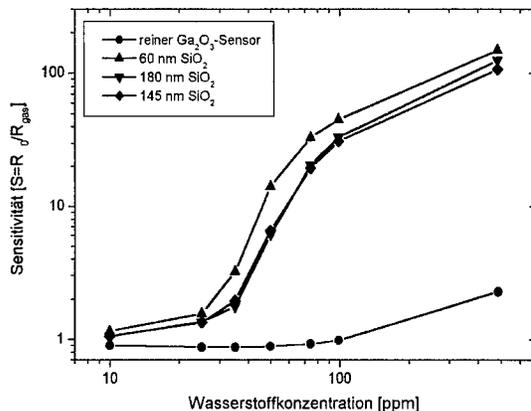


Abb. 3.13: Sensitivität der Wasserstoffsensoren in Abhängigkeit der SiO_2 -Schichtdicke bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Die Sensitivität der Sensoren auf Wasserstoff ist bei allen drei gezeigten SiO_2 -Schichtdicken im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch und im Vergleich zum reinen Ga_2O_3 -Sensor deutlich gesteigert. Der Grundwiderstand der Sensoren ist im

Rahmen der Streuung der Betriebstemperatur unabhängig von der Variation der Schichtdicke des SiO₂, einzig die Ansprechzeit der Sensoren mit dünneren SiO₂-Schichten ist kürzer, wie nachfolgende Tabelle wiedergibt:

<i>Schichtdicke des SiO₂</i>	<i>Grundwiderstand R₀</i>	<i>T₉₀ bei Konz.-Sprung von 35ppm auf 50ppm H₂</i>
60 nm	1,2 MΩ	5 Minuten
145 nm	1,135 MΩ	8 Minuten
180 nm	1,035 MΩ	10 Minuten

Tabelle 3.1: Grundwiderstand und Ansprechzeit von Wasserstoffsensoren in Abhängigkeit der Schichtdicke des SiO₂

3.1.7. Diskussion

Bei allen SiO₂-Dünnschichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, kann von stöchiometrischen Schichten ausgegangen werden. Unstöchiometrische SiO₂-Dünnschichten würden bei der geforderten Betriebstemperatur der Sensoren von 600°C - 700°C während des Betriebes in sauerstoffhaltigen Umgebungen langsam in das stöchiometrische Gleichgewicht übergehen, damit wäre eine grundlegende, zeitlich schwer vorhersagbare Änderung der Materialeigenschaften der SiO₂-Schicht und damit der Sensoren verbunden. Um dem vorzubeugen wurden nur stöchiometrische SiO₂-Dünnschichten mit Annealing verwendet.

Somit war auch in den durchgeführten Untersuchungen kein meßbarer Einfluß verschiedener Gaszusammensetzungen während des Sputterprozesses auf die gassensitiven Eigenschaften der SiO₂-Dünnschichten festzustellen. Der Sauerstoffanteil im Gasgemisch wurde in einer Bandbreite von ±50% variiert, der anschließende Annealingprozeß korrigierte alle Unstöchiometrien in der SiO₂-Dünnschicht. Somit können leichte bis mittlere Schwankungen der Gaszusammensetzung während des Sputterprozesses als unkritisch angesehen werden.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß der Einsatz einer hohen Bias-Leistung während des Abscheidungsprozesses der SiO_2 -Schicht Sensoren mit stark erhöhter Sensitivität auf Wasserstoff ergibt. Ein Verzicht auf diesen Vorteil zu Gunsten einer scheinbar höheren Störsicherheit, vor allem auf Ethanol, ist nicht zielführend, eine Erhöhung der Störsicherheit kann durch andere Maßnahmen erreicht werden, siehe Kapitel 3.2.2 .

Einen wesentlichen Einfluß auf die gasrelevanten Eigenschaften von Wasserstoffsensoren hat die Bias-Unterstützung des Sputterprozesses während der Abscheidung der SiO_2 -Schicht:

SiO_2 -Schichten, die mit Bias-Unterstützung während des RF-Sputterprozesses hergestellt werden, begünstigen gemäß der Gasmessungen den Einbau von Wasserstoffatomen in der Art, daß die eindiffundierten H-Atome an bestimmten Stellen im SiO_2 leichter eingebaut werden. Als mögliche Einbaustellen im SiO_2 -Gitter kommen sowohl interstitionelle, Zwischengitterplätze, als auch Fehlstellen in der SiO_2 -Struktur in Frage [Rug91]. Der mögliche Einbau von H-Atomen an Gitterfehlstellen ist aber unwahrscheinlicher, da die Ordnung der SiO_2 -Schicht durch die Bias-Unterstützung während des Sputterprozesses zugenommen hat. Somit kann von einem Einbau der Wasserstoffatome an Zwischengitterplätzen ausgegangen werden.

Wird die Bias-Leistung erhöht und damit die Ordnung in der SiO_2 -Schicht größer - wenngleich diese noch immer amorph ist - so wird offenbar eine erhöhte Zahl von Zwischengitterplätzen für den Einbau von H-Atomen entstehen, was wiederum über die Wahrscheinlichkeit des tatsächlichen Einbaus von H-Atomen die Empfindlichkeit des Sensors auf Wasserstoff steigert.

Mit Hilfe der Messungen in Kapitel 3.1.4 konnte gezeigt werden, daß auch mit SiO_2 -Schichten, die mit 800°C oder 900°C getempert wurden, sehr selektive und auf Wasserstoff sensitive Sensoren hergestellt werden können. Weder die Selektivität der Sensoren noch deren Sensitivität auf Wasserstoff zeigte eine Abhängigkeit von der Annealingtemperatur der SiO_2 -Schicht.

Die Versuchsreihen von Sensoren mit einer gemeinsam getemperten Ga_2O_3 - und SiO_2 -Schicht brachten keine neuen Erkenntnisse, es soll aber an dieser Stelle auf folgende Problematik aufmerksam gemacht werden:

Wird die SiO_2 -Schicht mit einer höheren Annealingtemperatur als die vorher getemperte Ga_2O_3 -Schicht getempert, kann das Auftreten von Rissen nicht ausgeschlossen werden. Die nochmals getemperte Ga_2O_3 -Schicht - das zweite Mal mit einer höheren Temperatur als zuvor - tritt wieder in den Prozeß des Korngrößenwachstums ein und erzeugt so Spannungen. Diese können zu oben beschriebenen Rissen in der Sensoroberfläche führen, die in einer verminderten Selektivität der Sensoren mündet. Derartige Risse treten in einigen Fällen auch bei den Sensoren auf, deren Ga_2O_3 - und SiO_2 -Schicht gemeinsam getempert wurden.

Weiterhin bleibt festzuhalten, daß Sensoren mit SiO_2 -Schichten, die eine Ga_2O_3 -Dotierung aufweisen, bezüglich der Wasserstoffsensitivität um ein Vielfaches reproduzierbarer sind und kürzere Regenerationszeiten besitzen als Sensoren, deren SiO_2 -Schicht eine Metalldotierung besitzen. Weiterhin tritt bei Ga_2O_3 -Dotierung der SiO_2 -Schicht eine sehr gute Linearität der Meßwerte über den gesamten Konzentrationsbereich von H_2 auf.

Die kürzere Ansprechzeit von Sensoren mit dünnerer SiO_2 -Schicht kann mit der Diffusion des Wasserstoffes durch die SiO_2 -Schicht erklärt werden. Dabei kann aber nicht davon ausgegangen werden, daß der Wasserstoff bis in die Ga_2O_3 -Schicht eindringt. Wäre dies der Fall, könnte die stark erhöhte Sensitivität der Sensoren auf Wasserstoff bei Aufbringung einer SiO_2 -Schicht nicht erklärt werden. Es scheint somit, daß der Wasserstoff in die SiO_2 -Schicht eindringt und bis zur Grenze zwischen SiO_2 und Ga_2O_3 diffundiert. Dies dauert bei einer dickeren SiO_2 -Schicht länger als bei dünnen SiO_2 -Schichten, der Unterschied in der Ansprechzeit der Sensoren ist die Konsequenz.

Bei allen hier gezeigten Messungen wurde das Gasgemisch mit einer relativen Feuchte von 20% versehen. Auf eine Variation der Feuchte konnte verzichtet werden, da dies keinen Einfluß auf die Sensitivität und Selektivität der Wasserstoffsensoren hat, siehe Kap. 5.3 .

3.2. Einfluß der Betriebsparameter

Sind im vorhergehenden Kapitel die Produktionsparameter mit ihren Auswirkungen auf die Sensoreigenschaften diskutiert worden, so stellt sich nun die Frage nach den passenden Betriebsparametern der Sensoren. Durch geeignete Wahl dieser Betriebsparameter lassen sich der Grundwiderstand der Sensoren einstellen und die Selektivität im Bedarfsfall erhöhen. Auf diese Parameter und die Auswirkungen auf das gassensitive Sensorverhalten soll im folgenden eingegangen werden.

3.2.1. Betriebstemperatur

Bei dem hier vorgestellten Wasserstoffsensoren wird Ga_2O_3 als gassensitives Material verwendet, dessen Leitfähigkeit eine Funktion der Temperatur und der Gaskonzentration ist, siehe Kap. 2.1. Weiterhin wird durch die Betriebstemperatur des Gassensors der Grundwiderstand des Sensors beeinflusst, höhere Betriebstemperaturen bewirken niedrigere Sensorgrundwiderstände.

Wird nun eine konstante Temperatur vorausgesetzt - eine entsprechende Regelung kann dies garantieren - wird das Sensorsignal nur noch von den umgebenden Gaskonzentrationen beeinflusst. Der sich einstellende Grundwiderstand des H_2 -Sensors ist dann von der Betriebstemperatur des Sensors und der - Kapitel 3.1.4 beschreibt die genauen Zusammenhänge beim Wasserstoffsensoren - Annealingtemperatur der Ga_2O_3 -Schicht abhängig:

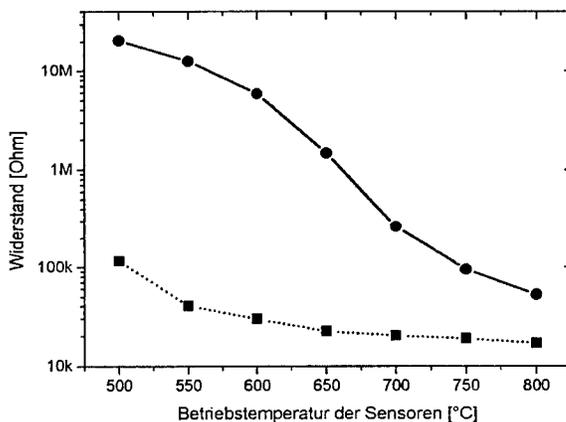


Abb. 3.14: Grundwiderstand (durchgezogene Linie) und Widerstandswert bei 100 ppm H₂ (gepunktete Linie) in Abhängigkeit der Betriebstemperatur von Sensoren mit einer bei 1050°C getemperten Ga₂O₃-Schicht in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Durch eine geeignete Wahl der zwei Parameter Betriebs- und Annealingtemperatur kann der Grundwiderstand und der den Gaskonzentrationen entsprechende Widerstandswert des Sensors in einen gut meßbaren Meßbereich transferiert werden, höhere Sensortemperaturen bewirken niedrigere Grundwiderstände. Als oberste Grenze für den Grundwiderstand des Wasserstoffsensors ist ein Wert von ca. 10 MOhm anzusetzen, bei Überschreitung dieses Wertes ist der Einsatz von aufwendigen und teuren Auswertelektroniken notwendig. Gleichzeitig bietet ein hoher Grundwiderstand den Vorteil einer hohen Dynamik des Meßsignals, da ab einem Sensorwiderstand von einigen kOhm unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffs die Sättigung des Sensors einsetzt. Je weiter man den Grundwiderstand aber von dieser Sättigungsgrenze entfernt einstellt, desto größer ist die erreichbare Meßdynamik.

Weiterhin ist zu beachten, daß eine relativ hohe Betriebstemperatur des Sensors den Leistungsverbrauch erhöht und unter Umständen die Selektivität des Sensors vermindert. Dies ist deshalb zu befürchten, da die Aufspaltung von

Kohlenwasserstoffen mit steigender Betriebstemperatur des Sensors begünstigt wird. Durch diesen Vorgang können H-Atome abgespalten werden, die dann zu einem scheinbaren Wasserstoffsignal am Sensor führen. Die Folge ist eine verminderte Störsicherheit des Wasserstoffsensors, die zu vermeiden ist.

Eine zu tiefe Sensortemperatur hingegen läßt die Ansprechzeiten des Wasserstoffsensors ansteigen, die dann im Bereich jenseits der 10 Minuten-Grenze wären. Außerdem steigt bei tiefen Betriebstemperaturen der Grundwiderstand der Sensoren in schwer meßbare Regionen.

Zusätzlich muß bei diesen Überlegungen im Auge behalten werden, daß der hier vorgestellte Wasserstoffsensoren nur in einem Temperaturbereich unterhalb 700°C auf Wasserstoff ausreichend sensitiv ist:

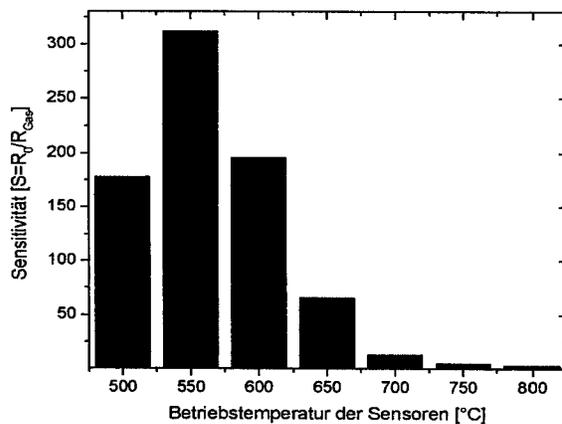


Abb. 3.15: Wasserstoffsensitivität auf eine Konzentration von 100 ppm H₂ in Abhängigkeit der Betriebstemperatur von H₂-Sensoren mit einer bei 1050°C getemperten Ga₂O₃-Schicht in feuchter, synthetischer Luft

Wie in Abb. 3.15 deutlich zu erkennen ist, zeigt der Wasserstoffsensoren nur bis zu einer Betriebstemperatur von 700°C eine gut erkennbare Wasserstoffsensitivität. Die Sensitivität auf eine Wasserstoffkonzentration von 100 ppm beträgt bei dieser

Temperatur nur noch 10. Weiterhin ist die extrem hohe H₂-Sensitivität des Sensors bei Betriebstemperaturen von 550°C bis 650°C zu erkennen, die den Sensor als gut geeignet für die Detektion von Wasserstoff kennzeichnet.

Die Selektivität des Sensors hängt nicht nur von der Betriebstemperatur des Sensors ab. Eine Beeinträchtigung dieser Eigenschaft kann auch durch die Kombination von hohen Betriebstemperaturen der Sensoren und frei zugänglichen, katalytisch aktiven Bereiche an der Sensoroberfläche erfolgen. Dieser Umstand soll anschließend näher untersucht werden.

3.2.2. Passivierung katalytisch aktiver Flächen

Durch die schwache Bindung von einzelnen H-Atomen in Kohlenwasserstoffen und Alkoholen können diese abgespalten werden. Dieser Umstand wird durch das Vorhandensein von katalytisch aktiven Flächen begünstigt, hierfür in Frage kommende Materialien sind Edelmetalle oder keramische Katalysatoren. Die auf dem Sensor vorhandenen Platinflächen, die die gleiche Temperatur wie der Sensor selbst besitzen, bieten bei 700°C einen nahezu idealen Katalysator. Damit kann ein im Umgebungsgas vorhandener Alkohol oder Kohlenwasserstoff ein Sensorsignal auslösen.

Ziel einer geeigneten Passivierung nicht an der Detektion beteiligter Sensorflächen muß daher die vollständige Bedeckung dieser katalytisch aktiven Flächen sein. Im folgenden sollen die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten diskutiert werden.

3.2.2.1. Passivierung mit Hilfe einer Dickschichtpaste

Ist der Sensorchip vollständig prozessiert, werden auf die Kontaktierungsflächen des Sensors 100 µm dicke Platindrähte geschweißt. Diese dienen der elektrischen Kontaktierung und der mechanischen Befestigung des Sensors im Gehäuse. Damit eine dauerhafte Verbindung hergestellt werden kann, müssen diese Kontaktierungsflächen frei zugänglich sein und dürfen mit keinerlei anderen

Materialien außer Platin beschichtet sein. Somit scheidet jede Passivierungsmethode vor der Kontaktierung des Sensorchips aus, die Sensoren könnten sonst nicht gebondet werden.

Sind die Drähte am Sensorchips angebracht können bereits Passivierungsschritte am Sensorchip vollzogen werden, durch den noch notwendigen Einbau in das Sensorgehäuse zu einem späteren Zeitpunkt können die Drähte selbst aber noch nicht passiviert werden. Anderenfalls würde die Qualität der Verbindung zwischen den Drähten und dem Sensorsockel darunter stark leiden. Sind die Sensoren dann im Gehäuse eingebaut, muß zu anderen Beschichtungsverfahren als Sputtern übergegangen werden, da die im Gehäuse verbauten Sensoren nicht in die Beschichtungsanlage eingebracht werden können.

Aus diesem Grund wurde die Passivierung der Sensoren mit Hilfe einer Dickschichtpaste getestet:

Eine katalytisch inaktive Glasdickschichtpaste der Firma Hereaus vom Typ IP 211, wurde mit Hilfe eines Pinsels auf alle nicht an der Detektion beteiligten Sensorflächen und auf die Platindrähte aufgebracht. Nach der Aufbringung der Paste wurde diese in einem Trockenofen vorgetrocknet - langsame Erwärmung mit 3 Kelvin pro Minute bis 250°C - und anschließend bei einer Temperatur von 900°C eingebrannt. Ergebnis ist eine Passivierungsschicht, die alle katalytisch aktiven Oberflächen des Sensors bedeckt, jedoch nicht völlig gasdicht ist. Dies spielt aber nur eine untergeordnete Rolle, da der Gasaustausch an diesen Stellen im Vergleich zur eigentlichen Detektionsfläche des Sensors vernachlässigbar ist.

Im direkten Vergleich zwischen passivierten und nicht passivierten Sensoren in ihrer Reaktion auf Aceton ergibt sich folgendes Bild:

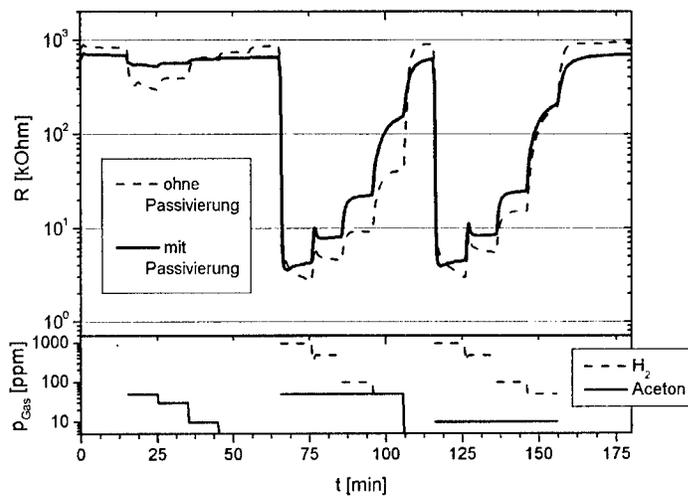


Abb. 3.16: Vergleich zwischen einem mit Dickschichtpaste passivierten und einem nicht passivierten Sensor in ihrer Reaktion auf Aceton und Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter, synthetischer Luft

Im ersten Drittel der Messung - den Sensoren wird Aceton in vier verschiedenen Konzentrationen angeboten - ist der Vorteil der Passivierung in Hinblick auf die Störsicherheit schon zu erkennen. Der passivierte Sensor, durchgezogene Linie, reagiert kaum auf das angebotene Störgas Aceton, der nicht passivierte hingegen deutlich.

Im zweiten und dritten Teil der Messung wird während einer festgelegten Konzentration von Aceton zusätzlich Wasserstoff in vier verschiedenen Konzentrationen beigemischt. Ist ein Sensor ausreichend störsicher, so zeigt der Sensor in beiden Fällen die gleiche Sensorreaktion bzw. den gleichen Widerstandswert. Die ist bei dieser Messung im Falle des passivierten Sensors der Fall, der nicht passivierte Sensor wird durch das Acetonangebot gestört und zeigt eine falsche H_2 -Konzentration an.

Wenn man nun bedenkt, daß Ethanol eine stärkere Störwirkung auf den Sensor ausübt als Aceton, ist die Notwendigkeit einer Passivierung einleuchtend. Wird der Sensor mit Ethanol in Kontakt gebracht, so ist mit deutlich stärkeren Fehlsignalen zu rechnen, siehe Abb. 3.18.

Nachteil dieses Verfahrens der Passivierung mit Hilfe einer Dickschichtpaste, ist die in Handarbeit durchzuführende Aufbringung der Schicht unter dem Mikroskop. Eine Passivierungsschicht, die in dieser Art herzustellen ist, ist für eine Industrialisierung nicht geeignet.

3.2.2.2. Passivierung mit Hilfe einer CVD-Beschichtung

Kennzeichen der SiO_2 -Schicht auf dem Wasserstoffsensoren ist deren katalytische Inaktivität, ein Umstand der auch von der Passivierung gefordert wird. Weiterhin wird von einer passivierenden Schicht gefordert, daß diese den gesamten Sensor geschlossen ummantelt und langzeitstabil ist. Aus diesem Grund wurde nach einem Herstellungsverfahren gesucht, das eine SiO_2 -Schicht auf dem gesamten, gesockelten Sensor und speziell auf den Platindrähten aufbringt und diese somit passiviert.

Eine auch in der Literatur für Gassensoren [Kat98] beschriebene Methode ist die Abscheidung von SiO_2 an heißen Objekten in Gasumgebungen, die siliziumhaltige Gase enthalten.

Für die Herstellung der Passivierung des Wasserstoffsensors wurde HMDSO gewählt - 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisiloxan [Mer96] - eine farblose Flüssigkeit mit aminartigen Geruch. Mit Hilfe dieser Flüssigkeit kann das Beschichtungsverfahren als CVD-Prozeß erfolgen:

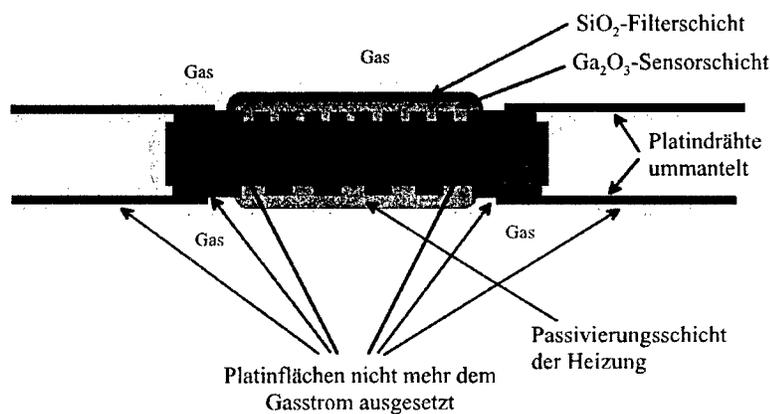


Abb. 3.17: Skizzierter Querschnitt eines mittels CVD-Prozess ummantelten Wasserstoffsensors

Bringt man einen heißen Gegenstand in eine Atmosphäre, die HMDSO und Sauerstoff enthält, so zersetzt sich das siliziumhaltige Gas an diesem heißen Gegenstand. Als Reaktionsprodukt wird SiO₂ in amorpher Struktur auf dem heißen Gegenstand abgeschieden. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß es bei der Abscheidung keinerlei Vorzugsrichtung für die Abscheiderate gibt solange alle heißen Teile einen Überschuß an HMDSO-Gas zur Verfügung haben.

Prinzipiell ist zu sagen, daß nicht nur HMDSO als Ausgangsstoff für die Ummantelung einsetzbar ist, es können auch andere siliziumhaltige Gase wie TEMS (Triethoxymethylsilan), ETMS (Ethoxy-Trimethylsilan), DEMS (Diethoxydimethylsilan) oder vergleichbare Gase eingesetzt werden.

Im Fall des Wasserstoffsensors wird der fertig prozessierte, mit Platindrähten kontaktierte und in einen Sockel eingebaute Sensor, der noch freiliegende Platinfächen hat, auf eine Betriebstemperatur von 650°C aufgeheizt. Der heiße Sensor verweilt in der HMDSO-haltigen Atmosphäre bis sich die geforderte Schichtdicke der SiO₂-Schicht abgeschieden hat. Dann kann der Sensor der HMDSO-haltigen Atmosphäre entnommen werden und ist allseitig und mit einer geschlossenen SiO₂-Schicht ummantelt.

Es ist aber darauf zu achten, daß die derart abgeschiedene Schicht nicht mit zu großer Schichtdicke aufgetragen wird. Ist dies der Fall wird der Sensor vollständig passiviert, die Wasserstoffempfindlichkeit ist stark eingeschränkt. Somit wurden für die Passivierungsschicht maximale Schichtdicken von 10-20 nm festgelegt, dies entspricht einer Bedampfungszeitspanne von 10 Minuten in einer Gasatmosphäre, die 10% HMDSO enthält. Während des Beschichtungsprozesses wird der Sensor bei einer Betriebstemperatur von 650°C betrieben.

Ein derart hergestellter Wasserstoffsensoren hat eine hohe Störsicherheit auf alle Kohlenwasserstoffe und Alkohole bei nahezu gleicher Empfindlichkeit auf Wasserstoff, verglichen mit einem nicht passivierten Sensor. Vergleicht man einen nicht passivierten Sensor mit einem Sensor, der mit dem HMDSO-Bedampfungsverfahren passiviert wurde, und bringt beide in Kontakt mit Ethanol so reagieren die Sensoren wie folgt:

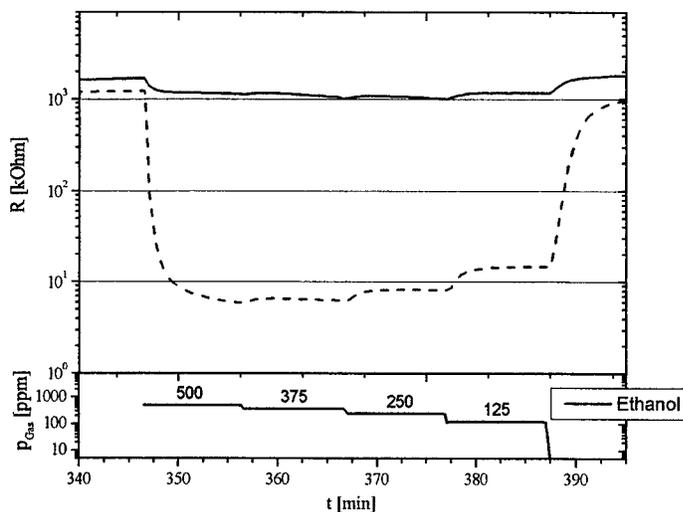


Abb. 3.18: Direkter Vergleich eines nicht passivierten aber mit einer SiO_2 -Schicht versehenen Sensors (gestrichelte Linie) mit einem mit CVD-Bedampfung passivierten Sensor (durchgezogene Linie) bei einer Betriebstemperatur von 650°C bei Kontakt mit verschiedenen Konzentrationen von Ethanol in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Ein in der Praxis eingesetzter H_2 -Sensor muß in der Lage sein, Störsignale dieser Art zu unterdrücken, so treten zum Beispiel beim Reinigen von Fenstern durchaus Konzentrationen von 300 ppm Ethanol oder darüber auf. Während aber der nicht passivierte Sensor durch den Ethanolkontakt stark ausgelenkt wird, reagiert der passivierte Sensor nur in geringem Maße. Die Sensorsignale des nicht passivierten Sensors entsprechen in dieser Messung einer scheinbaren Wasserstoffkonzentration von mehr als 100 ppm H_2 , obwohl gar kein Wasserstoff in der Atmosphäre zu finden ist.

Dadurch bedingt ist, daß bei einem derartigen Ethanolhintergrund in der Atmosphäre die Sättigung eines nicht passivierten Sensors sehr schnell erreicht ist, dieser Sensor kann nicht mehr den geforderten Meßbereich wahrnehmen. Somit wird nicht nur ein stark verfälschtes Signal vom Sensor ausgegeben, sondern der Sensor reagiert gar nicht mehr auf kleine oder mittlere Konzentrationen von Wasserstoff.

Bei Versuchen mit einer Betriebtemperatur von $700^\circ C$ konnte die hier gezeigte hohe Störsicherheit des mit HMDSO-Beschichtung passivierten Sensors nicht erreicht werden. Sensortemperaturen ab ca. $675^\circ C$ scheinen trotz der SiO_2 -Beschichtung die Abspaltung von H-Atomen von Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen zu ermöglichen. Weiterhin ist noch zu erwähnen, daß die Wasserstoffsensitivität der mit einer HMDSO-Beschichtung passivierten Sensoren als gleichwertig zu jenen ohne eine derartige Beschichtung bezeichnet werden kann, auch andere wichtige Parameter wie kurze Ansprechzeit und nicht vorhandene Signaldrift sind vergleichbar.

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung aller bis hier genannten Überlegungen werden die Herstellungs- und Betriebsparameter für den Wasserstoffsensoren, der für eine störere Detektion von kleinen Konzentrationen von H_2 geeignet ist, wie folgt definiert:

- Sensorchip nach Abb. 2.3 und Abb. 2.4.
- Passivierung der Heizung mit $2\ \mu\text{m}$ gesputterten Al_2O_3 , anschließend Annealingprozeß während 10 Stunden bei 1050°C .
- $2\ \mu\text{m}$ gesputtertes Ga_2O_3 als gassensitive Schicht, anschließend Annealingprozeß während 10 Stunden bei 1050°C .
- $300\ \text{nm}$ mit Bias gesputtertes SiO_2 mit Ga_2O_3 -Dotierung auf die zuvor getemperte Ga_2O_3 -Schicht, anschließend Annealingprozeß während 10 Stunden bei 1050°C .
- Vollständige Ummantelung des bereits auf den Sensorsockel montierten Sensorchips sowie der Anschlußdrähte mit einer $10\ \text{nm}$ dicken SiO_2 -Schicht mittels CVD-Prozeß mit HMDSO-Gas.
- empfohlene Betriebstemperatur des Wasserstoffsensors: 650°C .

4. Weiterführende Untersuchungen mit zusätzlichen Filterschichten

Um eine weitere Erhöhung der Selektivität zu erreichen bzw. alternative selektivitätssteigernde Sensormodifikationen zu finden wurden auf den Wasserstoffsensoren eine oder mehrere zusätzliche Filterschichten aufgetragen.

Im folgenden werden die Untersuchungen in zwei Gruppen eingeteilt, jene mit einer zusätzlichen Schicht auf dem Sensor und jene mit einer Filterschicht, die unter einer weiteren SiO_2 -Schicht vergraben ist. Alle anderen Variationen von Zusatzschichten zeigten keine oder keine eindeutigen Veränderungen des Sensorverhaltens und werden deshalb auch nicht weiter vorgestellt. Bei allen nachfolgenden Sensoren wurde zwischen Al_2O_3 -Substrat und der Ga_2O_3 -Schicht eine SiO_2 -Sperrschicht appliziert um Mischphasen zwischen Al_2O_3 und Ga_2O_3 zu verhindern, siehe Kap. 2.2.1.

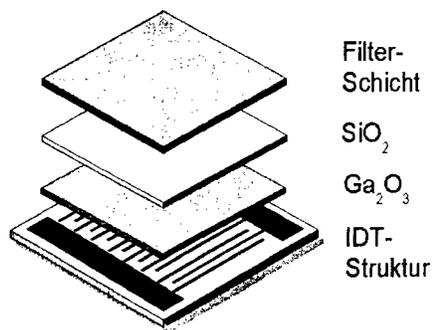


Abb. 4.1: Skizze der Schichtanordnung von H_2 -Sensoren mit einer zusätzlichen Filterschicht

4.1. Eine zusätzliche Filterschicht auf dem Wasserstoffsensoren

Ausgehend von einem fertig prozessierten Wasserstoffsensoren wird eine Zusatzschicht aufgebracht, die weitere katalytische oder filternde Wirkung haben soll.

Prinzipiell sind mehrere Herstellungsverfahren vorstellbar: die Drucktechniken zur Aufbringung von Dickschichtpasten oder naßchemische Verfahren zur Herstellung von Dispersionen. Derartige Herstellungsverfahren ergeben offene, poröse

Schichten, hier soll aber der Schwerpunkt auf kompakte, physikalisch filternde Schichten gelegt werden. Darum wurden alle in diesem Kapitel vorgestellten Schichten mit Hilfe des RF-Sputterverfahrens hergestellt, wobei gezielt dichte, unporöse Schichten abgeschieden wurden.

4.1.1. Al₂O₃-Filterschicht

Als erste der hier untersuchten Schichten soll eine Filterschicht aus Al₂O₃ vorgestellt werden, die auf den fertig prozessierten Wasserstoffsensoren gesputtert wurde.

Für diesen Anwendungsfall wurde eine Al₂O₃-Schichtdicke von 300 nm verwendet und anschließend 10 Stunden bei 1050°C getempert. Die Verwendung von Al₂O₃ als zusätzliche Schicht auf der Oberseite des H₂-Sensors stellt im Gegensatz zum herkömmlichen Ga₂O₃-Sensor kein Problem dar, da das Al₂O₃ keine Mischphasen mit dem SiO₂ eingeht. Wie in Kapitel 2.2.1. beschrieben ist ist zwischen Ga₂O₃ und Al₂O₃ mit Mischphasen zu rechnen [Kor95], sowohl bei gesinterten als auch bei gesputterten Schichten. Ein optische Kontrolle der Sensoren unter dem REM (RasterElektronenMikroskop) zeigte, daß die Sensoren eine geschlossene und dichte Al₂O₃-Schicht aufwiesen. Risse oder eine unvollständige Abdeckung des Sensors durch die Al₂O₃-Filterschicht wurden nicht gefunden.

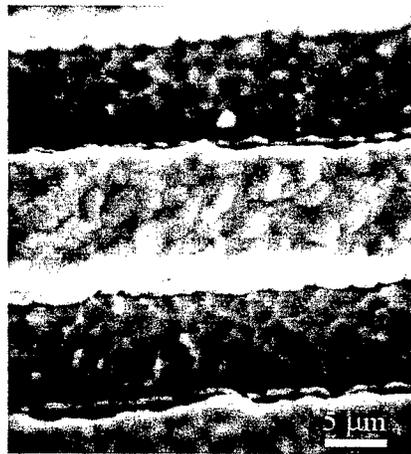


Abb. 4.2: REM-Aufnahme einer Interdigital-elektrode eines Sensors mit einer zusätzlichen, geschlossenen Al₂O₃-Filterschicht, Aufsicht

Bringt man derart präparierte Sensoren in Kontakt mit Wasserstoff und Ethanol, so erhält man folgende Sensorreaktionen:

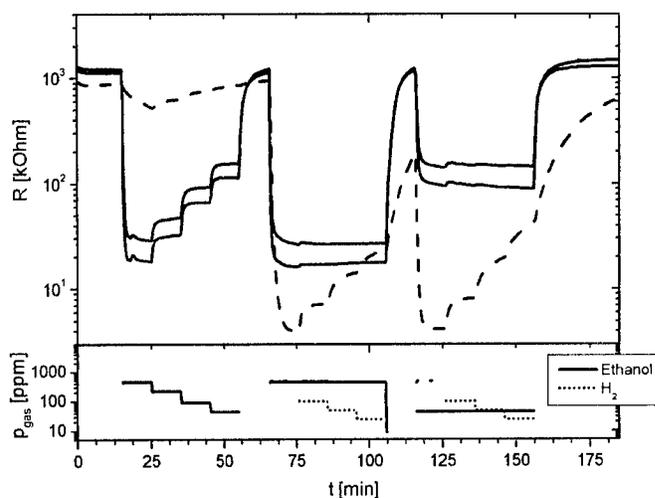


Abb. 4.3: Direkter Vergleich eines H_2 -Sensors (gestrichelte Linie) mit Sensoren, die eine zusätzliche Al_2O_3 -Filterschicht besitzen (durchgezogene Linie), in ihrer Reaktion auf verschiedenen Konzentrationen von Wasserstoff und Ethanol bei einer Betriebstemperatur von $700^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Wurde als Motivation dieser zusätzlichen Filterschichten die verstärkte Störsicherheit auf Gase wie Ethanol oder flüchtige Kohlenwasserstoffe erwartet, so zeigt sich hier ein gänzlich anderes Bild:

Statt der erwarteten Unterdrückung der Sensorsignale auf Ethanol zeigen die Sensoren, die mit einer zusätzlichen Al_2O_3 -Filterschicht ausgestattet wurden, nur noch eine Reaktion auf Ethanol. Betrachtet man das zweite und dritte Drittel des Meßzyklus so ist zu erkennen, daß diese Sensoren sogar eine ausgeprägte Störsicherheit der Ethanoldetektion in bezug auf H_2 haben. Während der Wasserstoffsensoren die Konzentrationen von H_2 wiedergibt, zeigen die Al_2O_3 -Filterschichtensensoren nur die Ethanolkonzentration an, die eigentlich als Störgashintergrund gedacht war. Die Anwesenheit von Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 500ppm bis 50ppm wird von den Al_2O_3 -Filterschichtensensoren völlig ignoriert. Zusätzlich fällt auf, daß die Al_2O_3 -Filterschichtensensoren die

Widerstandsendwerte der jeweiligen Gaskonzentration gleich schnell erreichen aber schneller regenerieren als der Wasserstoffsensoren. Weiterhin stellt sich die Frage nach der Selektivität der Al_2O_3 -Filterschichtsensoren im Bezug auf andere Gase:

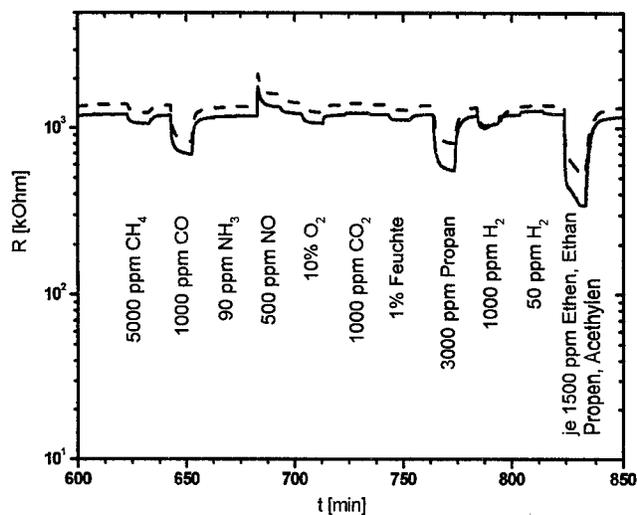


Abb. 4.4: Sensorwiderstandsverlauf von zwei identen Al_2O_3 -Filterschichtsensoren bei Kontakt mit verschiedenen Gasen bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter, synthetischer Luft

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist reagieren die Al_2O_3 -Filterschichtsensoren mit mäßigen Signalhüben auf Propan und die Kohlenwasserstoffmischung, die aus Ethan, Ethen, Aceton, und Propan von je 1500ppm besteht. Überraschenderweise zeigen die Sensoren keine Reaktion auf Methan, wohl aber einen nahezu gleichgroßen Sensorhub auf Kohlenmonoxid wie auf Propan. Die Sensorreaktion zu höheren Sensorwiderständen hin bei Kontakt mit NO ist aus diversen Messungen von unbeschichteten Ga_2O_3 -Sensoren bekannt, konnte aber bei Wasserstoffsensoren nicht mehr beobachtet werden.

Interpretation

Als Detektionsmechanismus kommt somit entgegen den bisherigen Annahmen eine katalytische Wirkung der Al_2O_3 -Filterschicht in Frage:

An der Al_2O_3 -Filterschicht werden H-Atome von den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen abgespalten, je schwächer diese gebunden sind, desto mehr H-Atome werden generiert. Diese H-Atome werden vom darunterliegenden Schichtsystem, das einen Wasserstoffsensoren darstellt, detektiert und führen zum Sensorsignal. Molekularer Wasserstoff selbst wird von der Al_2O_3 -Filterschicht abgehalten oder schon im Al_2O_3 gebunden und löst somit kein Sensorsignal aus.

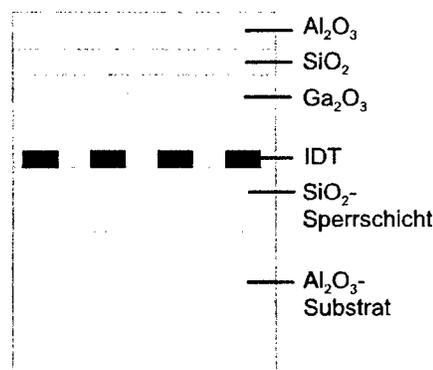


Abb. 4.5: Prinzipdarstellung des Schichtsystems der Al_2O_3 -Filterschichtsensoren

Setzt man die in Abb. 4.3 gezeigten Sensitivitäten der Al_2O_3 -Filterschichtsensoren in Relation zu den in Abb. 4.4 gezeigten Selektivitäten, kann ein Sensor mit diesem Schichtsystem als Ethanolensensor mit guter Störgasunterdrückung bezeichnet werden. Damit wurde zwar das eigentliche Ziel verfehlt, die Erhöhung der Selektivität des Wasserstoffsensors nach Kapitel 3, ein Sensor mit neuartigem Verhalten konnte aber gefunden werden. Mit weiteren Optimierungen in bezug auf die Herstellungs- und Betriebsparameter des Al_2O_3 -Filterschichtsensoren könnte eine neue Gruppe von Anwendungen erschlossen werden.

4.1.2. Ga₂O₃-Filterschicht

Wird statt der Al₂O₃-Filterschicht eine dichte Ga₂O₃-Filterschicht auf den Sensor appliziert, kann erwartet werden, daß sich das Sensorverhalten ändert. Auch diese Ga₂O₃-Schicht wurde mit Hilfe eines RF-Sputterprozesses hergestellt und anschließend bei einer Temperatur von 1050°C während zehn Stunden getempert. Die Ga₂O₃-Filterschichtdicke beträgt bei den hier vorgestellten Sensoren 300 nm, die Schichten sind geschlossen und ohne Abplatzungen.

Bringt man diese Sensoren in Kontakt mit Wasserstoff und Ethanol erhält man Sensorreaktion, wie in Abb. 4.7 dargestellt:

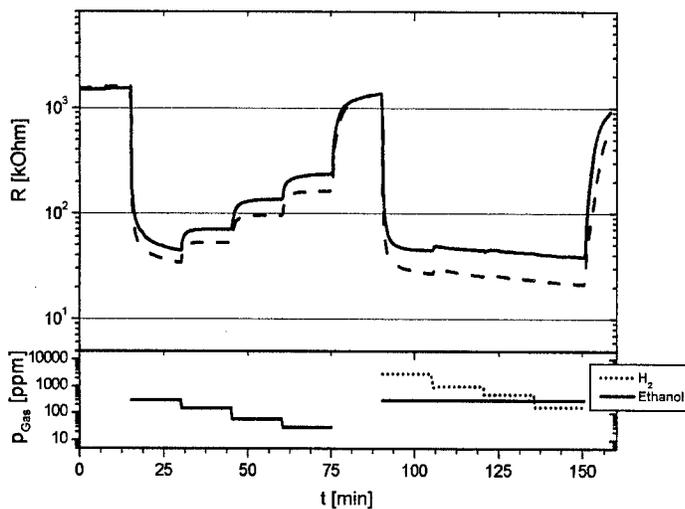


Abb. 4.6: Widerstandsverlauf von zwei Ga₂O₃-Filterschichtsensoren bei Kontakt mit Ethanol und Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Trotz Änderung des Filtermaterials ist die Sensorreaktion der Ga₂O₃-Filterschichtsensoren auf Wasserstoff und Ethanol nahezu ident verglichen mit den Al₂O₃-Filterschichtsensoren:

Die Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren geben die verschiedenen Konzentrationen von Ethanol exakt wieder, die im zweiten Teil des Meßzyklus beaufschlagten Wasserstoffkonzentrationen werden nicht erkannt. Die Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren reagieren schnell auf die Änderungen des Gasangebotes und regenerieren danach in kurzer Zeit wieder auf ihren ursprünglichen Grundwiderstandswert. Die Drifterscheinungen bei der Ethanolkonzentration von 500 ppm im ersten Teil und während des gesamten zweiten Teils des Meßprogrammes sind mit einer Fehlfunktion des MFCs zu erklären, die Ethanolkonzentration wurde nicht auf konstanten Wert gehalten.

Für eine Gesamtbeurteilung der Sensoreigenschaften und speziell der Selektivität wurden die Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren in Kontakt mit verschiedenen, in der Raumluft möglichen Störgasen gebracht. Die Reaktion auf dieses Gasangebot zeigt Abb. 4.8:

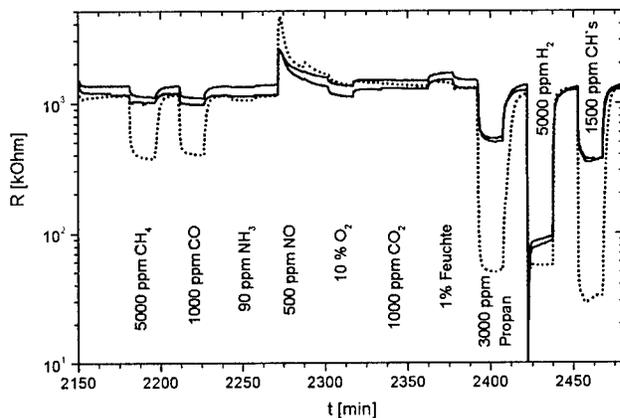


Abb. 4.7: Sensorwiderstandsverläufe von zwei Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren (durchgezogene Linie) und eines Ga_2O_3 -Sensors (gepunktete Linie) bei Kontakt mit verschiedenen Gasen bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Die Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren reagieren deutlich stärker als die Al_2O_3 -Filterschichtsensoren auf andere Kohlenwasserstoffe wie Propan oder die in Kapitel 4.1.1. beschriebene CH-Mischung. Die Sensorreaktion auf Methan und CO fällt deutlich kleiner aus und stellt keine Beeinträchtigung der Selektivität im Bezug auf Ethanol dar. Weiterhin fällt auf, daß bei hohen Konzentrationen von Wasserstoff ebenfalls eine Sensorreaktion der Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren auftritt. Die NO-Reaktion ist vergleichbar mit der des Ga_2O_3 -Sensors.

Generell kann gesagt werden, daß die Sensorreaktionen der Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren kleiner ausfallen als die des Al_2O_3 -Sensors, nur bei hohen H_2 -Konzentrationen sind die Signalhübe vergleichbar. Stellt man

diese Ergebnisse den Messungen der Al_2O_3 -Filterschichtsensoren gegenüber, so zeigt sich eine ähnliche Tendenz. Einzig die Sensorreaktion auf 5000 ppm H_2 stellt einen Unterschied dar, bei den Al_2O_3 -Filterschichtsensoren wurde eine kleinere Konzentration von 1000 ppm H_2 beaufschlagt. Zieht man aber in Betracht, daß auch der Standard- Ga_2O_3 -Sensor erst ab Konzentrationen von 2500 ppm Wasserstoff eine deutliche Sensoreaktion zeigt, ist diesem Umstand nur sehr geringes Gewicht beizumessen.

Interpretation

Trotz des Wechsels des Filterschichtmaterials ist keine primäre Veränderung des Sensorverhaltens eingetreten, die höhere Reaktivität der Ga_2O_3 -Filterschicht im Vergleich zur Al_2O_3 -Filterschicht führt zu einer höheren H_2 -Sensitivität. Dies hängt offensichtlich damit zusammen, daß sowohl Ga_2O_3 wie auch Al_2O_3 die stabile höchste Oxidationsstufe von als katalytisch inaktiven geltenden

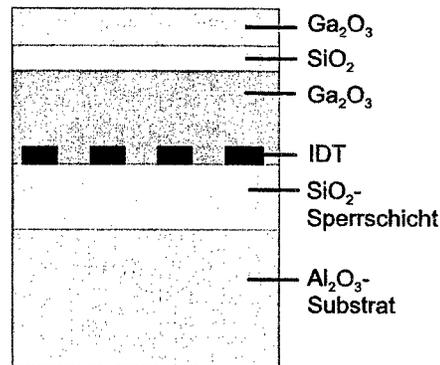


Abb. 4.8: Prinzipdarstellung des Schichtsystems der Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren

Hauptgruppenelementen darstellen. Beide Materialien ermöglichen eine selektive Detektion von Ethanol mit zusätzlicher leichter Querempfindlichkeit auf andere Kohlenwasserstoffe und Alkohole, die schwach gebundene H-Atome in ihrem Molekülaufbau besitzen. Die ursprünglich erwartete Wasserstoffsensitivität tritt erst bei Konzentrationen ab ca. 2500 ppm H_2 ein, Wasserstoffkonzentrationen unterhalb dieser Schwelle werden unterdrückt.

Beide hier vorgestellten Sensoren lassen sich möglicherweise in Prozeßüberwachungssystemen bei biotechnologischen Prozessen, zur Grenzwertüberwachung in der Umweltschutztechnik und bei der Verkehrstauglichkeitskontrolle von vermutet alkoholisierten Personen einsetzen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Korrektur von Ethanol-Querempfindlichkeiten anderer Gassensoren, z.B. des H_2 -Sensors. Die Kombination eines H_2 -Sensors und eines Sensors, der eine der hier vorgestellten Filterschichten besitzt, mündet in einem Sensorarray, das eine sichere Wasserstoffdetektion mit hoher Störgasunterdrückung, vor allem im bezug auf Ethanol, erwarten läßt. In allen Fällen sollten aber noch weitere Untersuchungen zur Optimierung der Herstellungs- und Betriebsparameter der Filterschicht und des gesamten Filterschichtensensors erfolgen.

4.1.3. In_2O_3 -Filterschicht

Um eine eventuelle Systematik des Materialeinflusses der Filterschicht zu erkennen soll ein weiteres Material der Strukturformel $[\text{M}_2\text{O}_3]$ verwendet werden. Die Wahl fiel auf In_2O_3 , da dessen Empfindlichkeiten und gassensitive Eigenschaften gut dokumentiert sind [Iva97][Ste99].

Für die hier gezeigte Verwendung als Filterschicht wurden 300 nm In_2O_3 mit Hilfe eines RF-Sputterprozesses aufgetragen, der Sputterprozeß der In_2O_3 -Filterschicht wurde von der Technischen Universität Berlin, Institut für Meß- und

Automatisierungstechnik, durchgeführt. Anschließend wurde die Schicht während zehn Stunden bei 800°C getempert. Ausgehend von den bekannten Ergebnissen über In_2O_3 ist das Zusammenwirken der darunterliegenden SiO_2 -Schicht mit dieser Filterschicht in ihrer Reaktion auf verschiedene Gase vermessen worden:

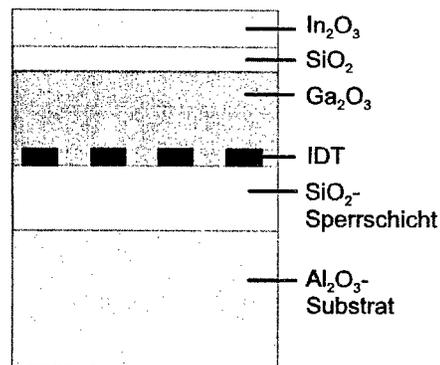


Abb. 4.9: Prinzipdarstellung des Schichtsystems der In_2O_3 -Filterschichtsensoren

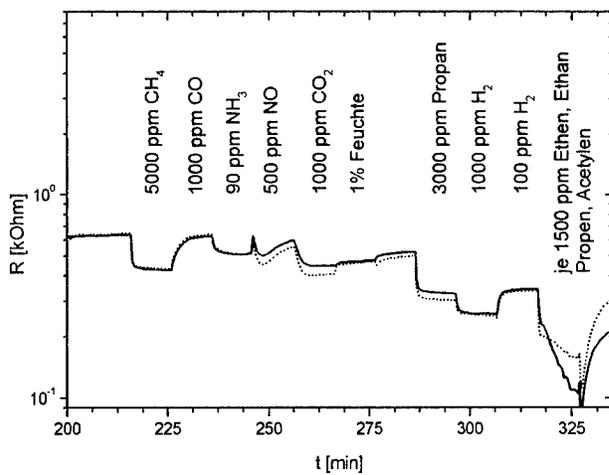


Abb. 4.10: Widerstandsverlauf von zwei identen In_2O_3 -Filterschichtsensoren in ihrer Reaktion auf verschiedene Gase bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Zu allererst fällt der niedrige Grundwiderstand der In_2O_3 -Filterschichtsensoren auf, dessen Ursache im direkten Kontakt zwischen Ga_2O_3 und In_2O_3 liegt. Zwar befindet sich auf dem überwiegenden Teil der Sensorfläche die SiO_2 -Schicht zwischen den beiden Schichten, am Rand und in der Nähe der Kontaktierungszonen, Pads, kann es aber zum direkten Kontakt kommen. Auf die gassensitiven Eigenschaften hat dies aber nur bedingt Einfluß, die gasabhängigen Signale werden von beiden Schichtsystemen erzeugt und sind somit weiter vorhanden. Einzig der Grundwiderstand und die Signalhöhe sind erniedrigt.

Betrachtet man die Reaktion der In_2O_3 -Filterschichtsensoren auf verschiedene Gase so fallen die instabilen Sensorsignale während des Kontakts mit NO und dem Kohlenwasserstoffgemisch auf. Vor allem der driftende und tiefe Signalhub auf das Kohlenwasserstoffgemisch - die Schwankungen bei NO-Angebot sind auf eine Störung des MFC's („Mass Flow Controller“) zurückzuführen - zeigt eine große Querempfindlichkeit der In_2O_3 -Filterschichtsensoren gepaart mit einer instabilen Gasreaktion am Sensor. Solch ein Sensorverhalten zeigte sich auch bei Wiederholung bzw. leichter Variation der Sputterparameter der In_2O_3 -Schicht.

Die In_2O_3 -Filterschichtsensoren reagieren im Unterschied zu den oben vorgestellten Al_2O_3 - oder Ga_2O_3 -Filterschichtsensoren schon bei H_2 -Konzentrationen unter 1000ppm, die Signalhübe sind aber viel geringer als bei den Wasserstoffsensoren nach Kapitel 3. Außerdem regenerieren sich die In_2O_3 -Filterschichtsensoren nach Kontakt mit dem Kohlenwasserstoffgemisch nur sehr langsam, einige der Sensoren hatten irreversible Grundwiderstandsabsenkungen.

Damit hat sich gezeigt, daß Sensoren mit einer In_2O_3 -Filterschicht für Wasserstoffmessungen aufgrund der hohen und teilweise nicht reversiblen Reaktion auf Kohlenwasserstoffe nicht einsetzbar sind. Weiterhin ist die Sensitivität der In_2O_3 -Filterschichtsensoren auf Wasserstoff nicht befriedigend.

4.2. Filtersysteme aus mehreren Schichten

Allgemein fällt bei den Filterschichtsensoren auf, daß zwar eine Filterwirkung vorhanden ist, dies aber nicht der einzige Effekt an der Filterschicht ist. Vor allem die Sensorreaktionen auf Ethanol und Kohlenwasserstoffe legt die Vermutung einer katalytischen Umsetzung nahe. Die derart abgespalteten H-Atome werden dann vom darunterliegenden Restsensor, der einen H_2 -Sensor darstellt, als vermeintlicher Wasserstoff detektiert. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel versucht werden, diese katalytischen Effekte an der Oberfläche der Filterschichten zu unterbinden, indem eine zusätzliche SiO_2 -Schicht auf die Filterschichtsensoren aufgebracht wird. Dazu wird auf die jeweilige Filterschicht eine zusätzliche SiO_2 -Schicht aufgebracht, die bei den vorgeschlagenen Einsatztemperaturen von 700°C weitgehend katalytisch inaktiv ist. Durch die Wasserstoffdurchlässigkeit der SiO_2 -Schicht ist keine Beeinträchtigung der H_2 -Sensitivität zu erwarten, die jetzt vergrabenen Filterschichten sollten ihre Wirkung trotzdem entfalten können.

4.2.1. SiO_2 - Ga_2O_3 - SiO_2 -Filterschichtsystem

Um die direkten Auswirkungen der zusätzlichen SiO_2 -Deckschicht beurteilen zu können wird Ga_2O_3 als Filterschicht verwendet. Der in Kapitel 4.1.2 vorgestellte Ga_2O_3 -Filterschichtsensor wird dabei mit einer weiteren SiO_2 -Schicht, der Deckschicht, überzogen. Somit ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse und eine Beurteilung der Auswirkungen der zusätzlichen SiO_2 -Deckschicht sichergestellt.

Die Herstellung dieser SiO_2 -Deckschicht unterliegt denselben Herstellungsparametern wie die weiter unten liegende SiO_2 -Schicht, die den eigentlichen Wasserstoffsensoren auszeichnet.

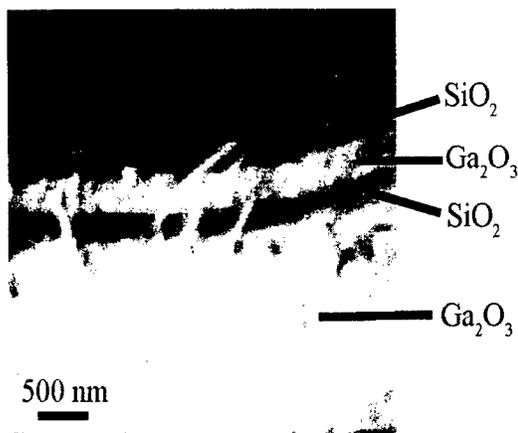


Abb. 4.11: REM-Aufnahme eines Querschnitts eines Sensors mit einer vergrabenen Ga_2O_3 -Filterschicht

Auch die SiO_2 -Deckschicht wird mit einer angelegten Bias-Leistung während des RF-Sputterprozesses abgeschieden und anschließend zehn Stunden bei 1050°C getempert. Somit wurden alle auf dem Sensor befindlichen Schichten getrennt gesputtert und getempert, dies verringert die Gefahr von thermischen Spannungen und dadurch auftretenden Rissen in den Schichten.

Die Schichtdicken beider SiO_2 -Schichten beträgt 300 nm , die Ga_2O_3 -Filterschicht ist mit einer Schichtdicke von 200 nm ausgeführt. Weiterhin ist auch noch anzumerken, daß die katalytisch aktiven Padflächen (Pt), die nicht an der Detektion beteiligt sind, mit der in Kapitel 3.2.2.1 vorgestellten Dickschichtpaste passiviert wurden. Damit soll sichergestellt werden, daß die Querempfindlichkeiten des Sensors nur vom eigentlichen Detektionsverhalten abhängen und nicht von parasitären, katalytischen Prozessen am Sensorchip.

Bringt man die Sensoren, die eine zusätzliche SiO_2 -Deckschicht besitzen und deren Ga_2O_3 -Filterschicht damit vergraben ist, in Kontakt mit Ethanol- und Wasserstoffkonzentrationen, tritt eine massive Veränderung des Sensorverhaltens auf:

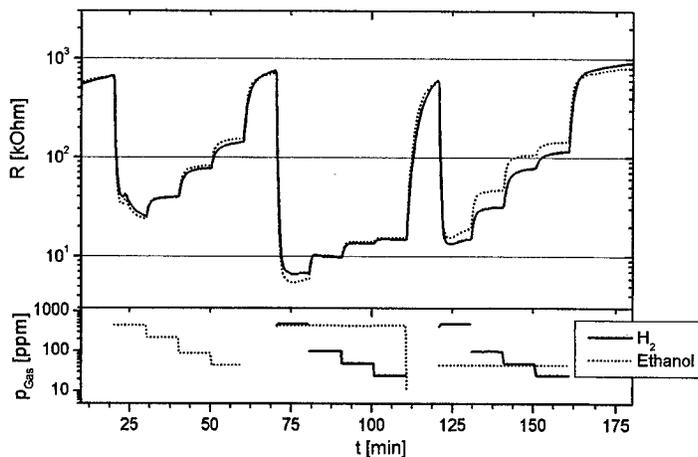


Abb. 4.12: Widerstandsverlauf von zwei Sensoren mit vergrabener Ga_2O_3 -Filterschicht in ihrer Reaktion auf Ethanol und Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Ist der in Kapitel 4.1.2 vorgestellte Ga_2O_3 -Filterschichtsensor noch ein reiner Ethanolsensor so reagiert der Sensor mit einer vergrabenen Ga_2O_3 -Filterschicht in vergleichbarer Weise auf beide Gase. Damit repräsentiert diese Sensormodifikation mit einer vergrabenen Ga_2O_3 -Filterschicht einen Kombinationssensor für Ethanol und H_2 . Das Sensorsignal ist die Summe aus der vorhandenen Wasserstoff- und der Ethanolkonzentration, die um den Faktor vier schwächer wiedergegeben wird.

Dies ist insofern sehr erstaunlich, da dieses Sensorverhalten nicht mehr mit Filtermechanismen beschrieben werden kann, sondern vielmehr auf Diffusions- und Umsetzungsprozesse innerhalb der einzelnen Schichten hindeutet. Besonders die

wiedererlangte H_2 -Empfindlichkeit dieses Sensors, wenn man vom Ga_2O_3 -Filtersensor ausgeht, der keine H_2 -Empfindlichkeit besaß, ist bemerkenswert. Zusätzlich bleibt die Ethanol sensitivität von der zusätzlichen SiO_2 -Deckschicht unbeeinflusst.

Dieser Umstand wird bei der Beschreibung und Identifizierung des Detektionsmechanismus des Wasserstoffsensors, Kapitel 5, noch eine wichtige Rolle spielen.

Die Reaktion des Sensors auf die Gase Ethanol und Wasserstoff alleine charakterisiert den Sensor nicht ausreichend, deshalb wurde das Sensorverhalten auf verschiedene andere Gase getestet:

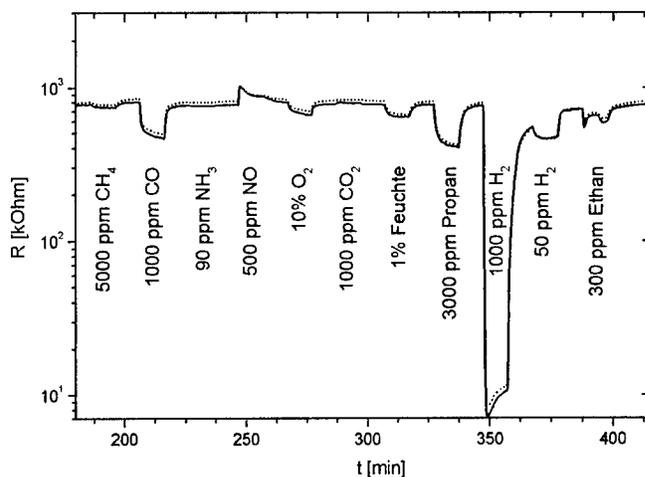


Abb. 4.13: Widerstandsverlauf von zwei Sensoren mit vergrabener Ga_2O_3 -Filterschicht bei Kontakt mit verschiedenen Gasen bei einer Betriebstemperatur von $700^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Die Störsicherheit der Sensoren mit vergrabener Ga_2O_3 -Filterschicht ist als gut zu bezeichnen, es existieren nur kleine Peaks bei CO- und Propankonzentrationen. Die Sensorsignale, die durch diese zwei Gase ausgelöst werden, entsprechen 50 ppm Wasserstoff. Alle anderen Gase wie Methan oder Ethan sowie Variationen des Sauerstoffgehaltes oder der Feuchte werden vom Sensor ignoriert.

Es fällt aber auf, daß diese Sensoren schon bei einer Konzentration von 1000 ppm H_2 große Signalhübe von zwei Zehnerpotenzen zeigen, ein Signal, daß der Ga_2O_3 -Filterschichtsensor aus Kapitel 4.1.2 nicht aufwies.

Die Applikation einer zusätzlichen SiO_2 -Deckschicht auf einen Sensor mit einer Ga_2O_3 -Filterschicht zeigt somit nicht die additive Filterwirkung der verwendeten Schichten, sondern ändert das Sensorverhalten in unerwarteter Weise. Die wiedererlangte H_2 -Empfindlichkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Wasserstoffsensitivität überführt den Sensor in einen Kombinationssensor für Ethanol und Wasserstoff mit guter Selektivität bezüglich anderer getesteter Störgase. Damit wurde das Ziel der Verbesserung der Selektivität des Wasserstoffsensors durch zusätzliche Filterschichten aber wieder nicht erreicht.

4.2.2. SiO₂-SrTiO₃-SiO₂-Filterschichtsystem

Durch die bisher für die Filterschichten verwendeten Materialien wurde immer eine Ethanolempfindlichkeit der Sensoren ausgelöst. Da die Ethanolquerempfindlichkeit die Hauptstörkomponente der Wasserstoffsensoren ist, die es zu beseitigen gilt, wird nun ein anderer Filtereffekt untersucht:

Durch die Verwendung von chromdotierten SrTiO₃ wird bei Betriebstemperatur der Sensoren eine Filterschicht mit einer p-Leitung realisiert. Bei tiefen Temperaturen ist chromdotiertes SrTiO₃ n-leitend, durch die temperaturabhängigen Leitungsmechanismen ändert sich die Charakteristik der Halbleitung im SrTiO₃ bei Temperaturen ab 600°C zu einer p-Leitung hin [Jon98].

Durch diese p-leitende Filterschicht sollen abgespaltete H-Atome des Ethanol an der weiteren Diffusion gehindert und die Raumladungsverhältnisse im Sensor verändert werden. Um vielfältigen Reaktionen der SrTiO₃-Schicht mit den Umgebungsgasen vorzubeugen, wird diese SrTiO₃-Filterschicht unter einer SiO₂-Schicht vergraben.

Die hier verwendete SrTiO₃-Filterschicht wurde mit Hilfe eines RF-Sputterprozesses auf dem Sensor abgeschieden, die Schichtdicke beträgt 200 nm. Anschließend wurde ein Annealingprozeß bei 800°C über zehn Stunden durchgeführt. Die nachfolgende Aufbringung der SiO₂-Deckschicht ist ident mit dem Abscheide- und Temperprozeß bei den Sensoren mit einer vergrabenen Ga₂O₃-Filterschicht.

Bringt man diesen Sensortyp in Kontakt mit Ethanol und Wasserstoff erhält man folgende Sensorreaktion:

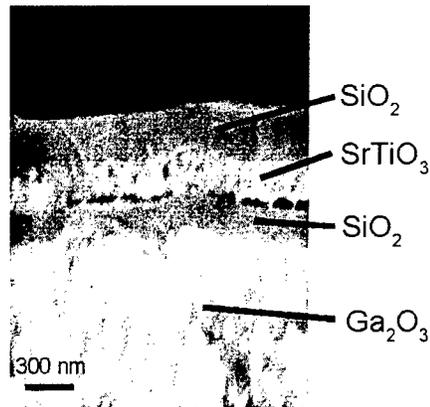


Abb. 4.14: REM-Aufnahme eines Querschnitts eines Sensors mit vergrabener SrTiO₃-Filterschicht

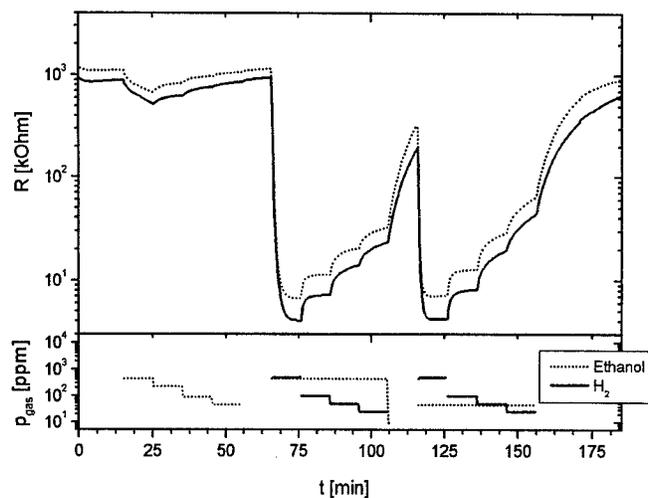


Abb. 4.15: Widerstandsverlauf von Sensoren mit einer vergrabenen SrTiO_3 -Filterschicht bei Kontakt mit Wasserstoff und Ethanol bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Wie man im ersten Drittel des Meßzyklus erkennen kann ist die Störsicherheit der Sensoren mit einer vergrabenen SrTiO_3 -Filterschicht auch bei hohen Ethanolkonzentrationen gegeben, die gemessenen Signalhübe repräsentieren einen Sensitivitätswert auf 450 ppm Ethanol von nur 3 bis 5. Auch die dem Meßzyklus angeschlossene H_2 -Detektion mit Ethanolhintergrund, zweiter und dritter Teil der Messung, liefert befriedigende Ergebnisse, denn die Widerstandswerte von identen H_2 -Konzentrationen bei verschiedenen Hintergrundethanolkonzentrationen unterscheiden sich nur geringfügig. Nur die Wasserstoffkonzentration von 25 ppm wird gestört detektiert.

Setzt man die Querempfindlichkeit auf Ethanol in das Verhältnis zu einer vergleichbaren H_2 -Konzentration ergibt sich ein Wert von weniger als 25 ppm H_2 , d.h. es kann mit diesen Sensoren eine sichere Detektion von Konzentrationen ab 50

ppm Wasserstoff in realistischen Umgebungen gewährleistet werden. Die Sensorreaktion auf andere, in realistischen Umgebungen oftmals auftretende Gase wurde ebenfalls untersucht:

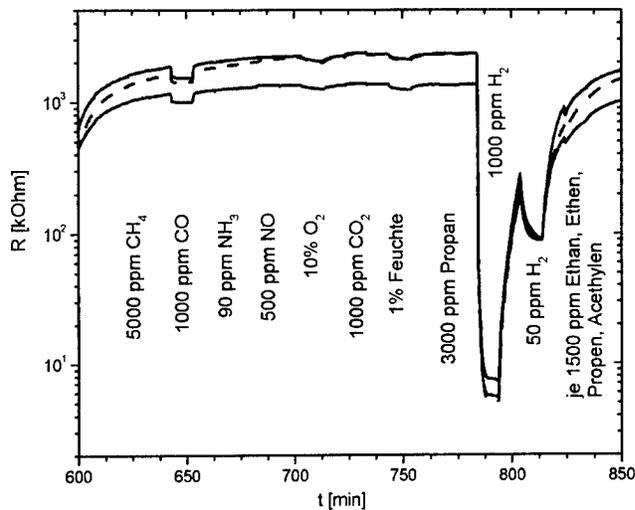


Abb. 4.16: Widerstandsverlauf von mehreren Sensoren mit einer vergrabenen $SrTiO_3$ -Filterschicht in ihrer Reaktion auf verschiedene Gase bei einer Betriebstemperatur von $700^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Wie in Abb. 4.16 zu erkennen existieren bis auf einen minimalen Peak bei Kontakt mit CO keine erkennbaren Querempfindlichkeiten, selbst die hohen Konzentrationen des Kohlenwasserstoffgemisches werden von den Sensoren ignoriert. Die Sensitivität der Sensoren mit einer vergrabenen $SrTiO_3$ -Filterschicht auf Wasserstoff ist als gut zu bezeichnen, die Widerstandsänderungen werden rasch erreicht und die Sensoren regenerieren sich nach Gaskontakt wieder vollständig bis zum Grundwiderstandswert. Die auffällige Signalgeneration beim Gasangebot von 50 ppm Wasserstoff ist durch eine Fehlfunktion des MFC's („Mass Flow Controller“) bedingt und besitzt somit keine Aussagekraft.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe von gesputterten Filterschichten sowohl die Selektivität als auch die Sensitivität massiv beeinflußt werden kann. Gelingt es einerseits die Sensoren auf ein anderes Gas als Wasserstoff empfindlich zu machen - ein selektiver Ethanolensensor kann durch Al_2O_3 - oder Ga_2O_3 - Filterschichten realisiert werden - kann andererseits die Selektivität der Wasserstoffsensoren mit einer vergrabenen Filterschicht aus chromdotiertem $SrTiO_3$ erhöht werden. In Tabelle 4.1 sollen die Gassensitivitäten der Sensoren, die mit einer oder mehreren zusätzlichen Filterschichten ausgestattet wurden, nochmals aufgelistet werden:

<i>Schichtsystem auf dem Ga_2O_3-Sensor</i>	<i>H₂-Sensitivität</i>	<i>Ethanol-Sensitivität</i>	<i>Sensitivität auf Kohlenwasserstoffe</i>	<i>Sensitivität auf sonstige Gase</i>
$SiO_2+Al_2O_3$	-	++	o	-
$SiO_2+Ga_2O_3$	o	++	o	-
$SiO_2+In_2O_3$	o		+	o
$SiO_2+Ga_2O_3+SiO_2$	+	++	-	-
$SiO_2+SrTiO_3+SiO_2$	++	o	-	-

- mit: ++ hohe Sensitivität
 + mittlere Sensitivität
 o geringe Sensitivität
 - keine wesentliche Sensitivität

Tabelle 4.1: Aufstellung und Bewertung der Sensitivitäten von Filterschichtensensoren auf verschiedene Gase

5. Charakterisierung des Wasserstoffsensors

Ziel dieses Kapitels ist es den Wasserstoffsensoren unter verschiedenen Umweltbedingungen zu charakterisieren, wobei für die Messungen Sensoren mit den am Ende des Kapitels 3.2.2.2. angegebenen Herstellungs- und Betriebsparametern verwendet werden. Weiterhin soll der Detektionsmechanismus identifiziert und die Grenzen der Einsetzbarkeit des Sensors untersucht werden.

Der im folgenden verwendete Begriff des „Standard-H₂-Sensors“ beschreibt einen Ga₂O₃ Basissensoren, der mit einer SiO₂-Dünnschicht modifiziert wurde. Die bei der Herstellung der SiO₂-Schicht verwendete Bias-Leistung beträgt 50W, in der Regel sind die frei zugänglichen Platinflächen des Sensorchips der hier vorgestellten Sensoren passiviert.

5.1. Sensorreaktion in feuchter, synthetischer Luft

Um die Standardbedingungen, normale Gasatmosphäre mit einem mittleren Anteil an Feuchtigkeit, bei der Vermessung der Gassensoren zu simulieren werden die Sensoren in feuchter aber synthetischer Luft vermessen. Diese synthetische Luft besteht nur aus den zwei Komponenten Stickstoff und Sauerstoff, alle Spurengase z.B. Edelgase, CO₂ oder Kohlenwasserstoffe fehlen. Diesem synthetischen Luftgemisch werden bei Bedarf die Testgase beigemischt um die Reaktion des Sensors auf bestimmte Gase in kontrollierten Umgebungen untersuchen zu können. Wird dem Sensor Wasserstoff in einem solchen synthetischen Luftgemisch angeboten, ergibt sich eine Sensitivität der Sensoren nach Abb. 5.1:

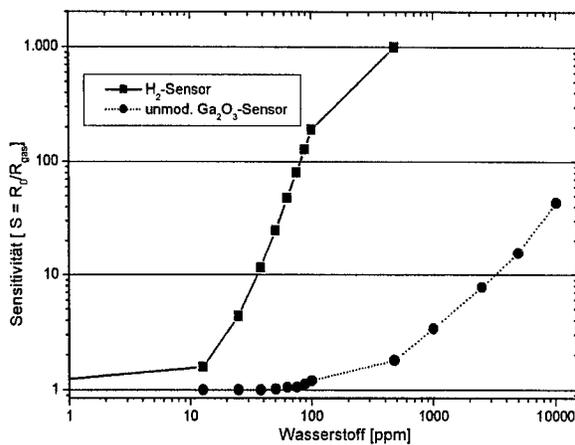


Abb. 5.1: Vergleich der Sensitivität auf Wasserstoff zwischen einem Standard-H₂-Sensor und einem unmodifizierten Ga₂O₃-Sensor bei einer Betriebstemperatur von 650°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Deutlich ist die Erhöhung der Sensitivität bei kleinen und mittleren Konzentrationen von Wasserstoff des Standard-H₂-Sensors gegenüber dem Ga₂O₃-Sensor zu sehen. Reagiert der Ga₂O₃-Sensor ab H₂-Konzentrationen von etwas 1000 ppm, so ist derselbe Signalhub beim Standard-H₂-Sensor schon bei 25 ppm H₂ zu sehen. Konzentrationen größer 500 ppm H₂ wurden dem Standard-H₂-Sensor bei diesen Messungen nicht angeboten, da dieser bereits nahe der Sättigungsgrenze war. Die gezeigten Konzentrationsstufen des Wasserstoffs im Bereich zwischen 25 und 500 ppm liegen in gut detektierbaren Widerstandsstufen vor und erreichen stabile Endwerte, wie auch Abb. 3.11 zeigt. Die Endwiderstände werden in Zeiträumen meist kleiner zehn Minuten erreicht, die Sensoren regenerieren sich nach Gasbeaufschlagung wieder vollständig bis zum Grundwiderstand. Weiterhin treten bei Gaskontakt mit Wasserstoff keinerlei Drifterscheinungen auf, die einmal erreichten Widerstandswerte sind im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Stabilität der Gasmischeinheit stabil.

Um die Selektivität zu untersuchen werden dem Standard-H₂-Sensor Störgase in Konzentrationen, welche im Extremfall in Raumluft auftreten können, in einem synthetischen Luftgemisch angeboten. Die Reaktionen des Standard-H₂-Sensors im Vergleich zu einem unmodifizierten Ga₂O₃-Sensor auf diese Gasgemische sind in Abbildung 5.2 dargestellt:

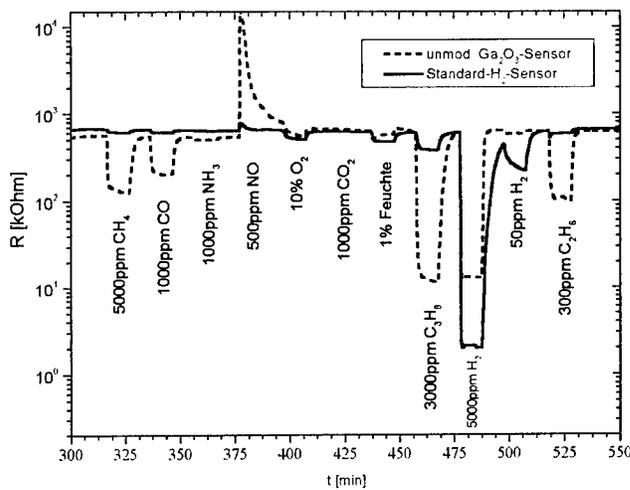


Abb. 5.2. Vergleich der Sensorreaktionen zwischen einem Standard-H₂-Sensor und einem unmodifizierten Ga₂O₃-Sensor bei Kontakt mit verschiedenen Gasen bei einer Betriebstemperatur von 650°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Wie oben zu sehen reagiert der Standard-H₂-Sensor auf keine der angebotenen Gase in nennenswerter Weise, obwohl die Konzentrationen über den in Raumluft üblicherweise auftretenden Bereichen liegen. Die Signalhübe bei Gasangebot anders als Wasserstoff liegen alle unter dem Sensitivitätswert von drei.

Weiterhin ist in Abb. 5.2 zu beobachten, daß der Sensor nach hohen Wasserstoffkonzentrationen langsamer als üblich regeneriert, die anschließende Regenerationsphase an feuchter, synthetischer Luft reicht nicht aus um den Grundwiderstand zu erreichen.

Aus [Fle92] ist bekannt, daß der Ga_2O_3 -Sensor, der den Ausgangspunkt für den hier vorgestellten Wasserstoffsensoren darstellt, auf den Entzug von Sauerstoff in dem ihn umgebenden Gasgemisch reagiert. Dieser Umstand soll im folgenden nun für den Wasserstoffsensoren untersucht werden, dies sollte Unterschiede oder Analogien im Detektionsmechanismus verglichen zum Ga_2O_3 -Sensor aufzeigen.

5.2. Sauerstofflose Gasgemische

Beruhet der Detektionsmechanismus eines Sensors auf dem Gleichgewicht der Sauerstoffkonzentration des Sensormaterials mit dem O_2 -Gehalt des Umgebungsgas wird der Sensor massiv auf das Fehlen von Sauerstoff in dieser Gasumgebung reagieren. Für den Ga_2O_3 -Sensor, der die Ausgangsbasis des Wasserstoffsensors darstellt, ist die Abhängigkeit des Sensorleitwertes vom Sauerstoffgehalt im Bereich von $1 - 10^{-6}$ bar für Sensortemperaturen von 850°C bis 1000°C in [Fle92] gezeigt und charakterisiert worden.

Für den hier vorgestellten Wasserstoffsensoren soll dieser Weg der Charakterisierung nicht eingeschlagen werden, es wird nur der Extremfall des sauerstofflosen Gasgemisches bei Sensortemperaturen zwischen 650°C bis 700°C untersucht. Dies ist dadurch begründet, daß die Variation des Sauerstoffgehaltes keinen Einfluß auf die Sensorreaktion, sowohl auf Wasserstoff wie auch auf andere Gase gezeigt hat, solange noch ein Sauerstoffüberschuß vorhanden ist. Weiterhin wurde die Reduktion des Sauerstoffanteils in den vorher gezeigten Untersuchungen zur Selektivität des Wasserstoffsensors durchgeführt, wobei keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden konnten.

Die Reaktion des Sensors auf Wasserstoff in einem sauerstofflosen Gasgemisch, dessen Hauptbestandteil Stickstoff ist, soll als erstes vorgestellt werden:

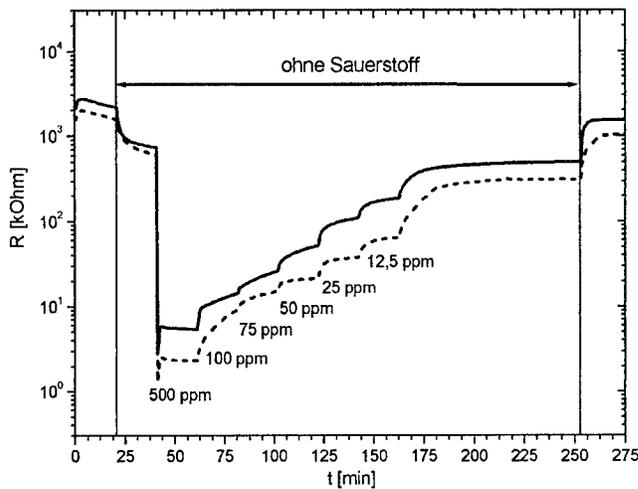


Abb. 5.3: Widerstandsverlauf von zwei Standard-H₂-Sensoren auf verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff in feuchtem (20% r.F.), sauerstofflosem Gasgemisch bei einer Betriebstemperatur von 700°C

Die verschiedenen Konzentrationen von Wasserstoff werden von den Standard-H₂-Sensoren mit gut unterscheidbaren Signalhüben detektiert, die denen in sauerstoffhaltigen Gasgemischen gleichen. Eine hohe Sensitivität der Standard-H₂-Sensoren auf Wasserstoff ist auch bei kleinen Konzentrationen von H₂ gegeben, bei einer Konzentration von 50 ppm H₂ wird eine Sensitivität von 10 erreicht. Die Regenerations- und die Signalformungszeiten der Sensoren in sauerstofflosen Gasgemischen unterscheiden sich nicht von den Zeitspannen, die in sauerstoffhaltigen Gasgemischen gemessen wurden. Einzig der Grundwiderstand der Sensoren verringert sich um den Faktor 2.

Weiterhin fällt eine gewisse Streuung der Sensorwiderstände über den Meßzeitraum auf, während die Sensoren Wasserstoffkontakt haben. Dies ist nicht vollständig durch den möglicherweise vorhandenen Temperaturunterschied der Sensoren von etwa 25°C zu erklären. Am Ende des Meßzyklus ist zu beobachten, daß sich bei

erneuter Zugabe von Sauerstoff der Grundwiderstand der Sensoren wieder auf seinen alten Wert in feuchter, synthetischer Luft regeneriert. Die Standard- H_2 -Sensoren erleiden durch den Sauerstoffentzug keinen irreversiblen Effekt.

Um die Sensorreaktion des Standard- H_2 -Sensors auf andere Gase als Wasserstoff in einem sauerstofflosen Gasgemisch zu beobachten wurde wie folgt vorgegangen:

Um die Unabhängigkeit der Sensorreaktion von den vorangegangenen Gaskontakten sicherzustellen, wurden Regenerationszyklen, d.h. Zugabe von Sauerstoff, in das Meßprogramm eingefügt. Weiterhin wurde vor und nach jedem Gaskontakt mit einem der Testgase die sauerstofflosen Gasumgebungen beibehalten, damit die Sensorregeneration in dieser Gasumgebung beobachtet werden kann:

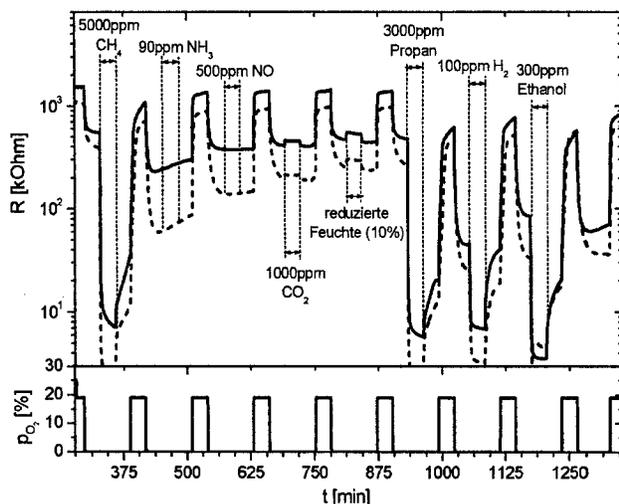


Abb. 5.4: Widerstandsverlauf von zwei Standard- H_2 -Sensoren in ihrer Reaktion auf verschiedene Gase in feuchten (20% r.F.), sauerstofflosen Gasgemischen bei einer Betriebstemperatur von 700°C

Wie in Abb. 5.4 zu sehen ist lösen Gase wie Methan, Propan oder Ethanol heftige Sensorreaktionen in sauerstofflosen Umgebungen aus, die einer äquivalenten Wasserstoffkonzentration von ca. 100 ppm entsprechen. Gase wie CO_2 , Ammoniak oder NO lösen hingegen keine Sensorsignale aus.

Weiterhin fällt auch hier die Streuung der Sensorwiderstände bei Entzug des Sauerstoffs auf:

Betrachtet man die am Anfang und Ende der Messung vorhandenen Grundwiderstände der Sensoren, so sind die Widerstände der Sensoren bei Anwesenheit von NH_3 , NO oder CO_2 untereinander viel stärker gestreut. Diese Streuung ist nicht durch Unterschiede in der Betriebstemperatur bedingt, die Betriebstemperaturen sind innerhalb von Toleranzgrenzen von $\pm 10^\circ\text{C}$ gleich. Ein O_2 -Entzug bewirkt somit den Verlust der Selektivität auf reduzierende Gase.

5.3. Gasgemische ohne Feuchte

Eine oftmals bei Gassensoren beobachtbare Querempfindlichkeit besteht in der Abhängigkeit des Sensorsignales vom Feuchtegehalt der Gasumgebung. Diese Schwankungen im Feuchtegehalt können sich auf verschiedenste Arten auf den Sensor auswirken, direkt, beispielsweise eine für die Detektion notwendige Hydroxilierung der sensitiven Schicht, oder indirekt durch Vorabreaktion der Feuchte mit dem zu detektierenden Gas. Im folgenden soll der Einfluß des Feuchtegehaltes auf die Eigenschaften des Standard- H_2 -Sensors charakterisiert werden.

Generell ist bei den Wasserstoffsensoren in trockenen Gasumgebungen zu beobachten, daß der Grundwiderstand der Standard- H_2 -Sensoren höher als in feuchter, synthetischer Luft ist. Ausgehend vom stabilen Grundwiderstand in feuchter, synthetischer Luft driften die Wasserstoffsensoren über einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden zu ihrem neuen Grundwiderstand in trockener, synthetischer Luft hin. Bei erneuter Zugabe von Feuchte in das Gasgemisch dauert das Erreichen des Grundwiderstandes der Sensoren für feuchte Luft nur etwa 15-20 Minuten. Für die eigentliche Vermessungen der Sensoren in trockenen Gasumgebungen mußte der

Gasmeßplatz daher einige Stunden mit trockener Luft gespült werden, so daß alle Zuleitungen und die Meßkammer selbst trocken waren. Erst dann konnten die nachfolgend gezeigten Messungen durchgeführt werden, anderenfalls wären die Messungen durch Restfeuchte in der Apparatur verfälscht.

Als Erstes soll nun die Detektion von Wasserstoff in trockener, synthetischer Luft betrachtet werden:

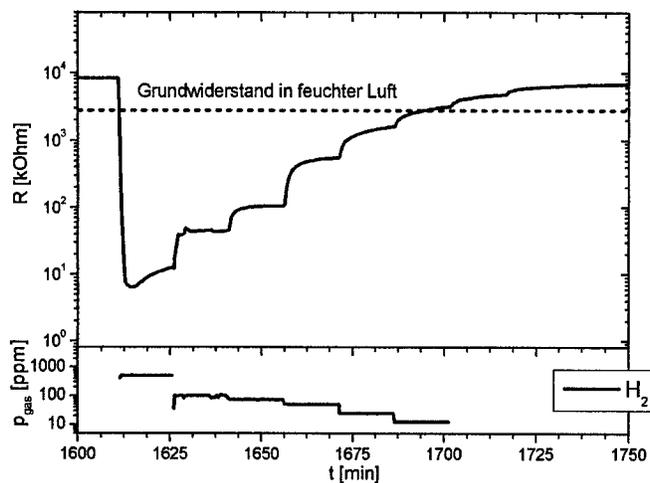


Abb. 5.5: Widerstandsverlauf eines Standard- H_2 -Sensors in seiner Reaktion auf verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff in trockener, synthetischer Atmosphäre bei einer Betriebstemperatur von 650°C

Ausgehend von einem stabilen Grundwiderstand in trockener, synthetischer Luft - dieser wird in oben beschriebener Weise nach einigen Stunden erreicht - detektiert der Standard- H_2 -Sensor Wasserstoff vergleichbar zu feuchten Gasumgebungen. Die Sensorhöhe und die Einschwingzeiten sind nahezu ident zu den entsprechenden Werten in feuchter Luft, die einzelnen Konzentrationen von Wasserstoff werden

stabil und gut unterscheidbar wiedergegeben. Es treten keinerlei Drifterscheinungen auf, nach erfolgter Detektion von Wasserstoff regenerieren sich die Sensoren wieder vollständig.

Setzt man die Erhöhung des Grundwiderstandes bei trockener Luft in das Verhältnis zu den detektierten Wasserstoffkonzentrationen in trockener Luft, so zeigt sich, daß die Konzentrationsstufen 12,5 ppm und 25 ppm in trockener Luft oberhalb des Grundwiderstandes für feuchte Luft liegen. Diese Konzentrationsstufen werden somit nicht wiedergegeben, sofern die durch trockene Gasumgebung bedingte Erhöhung des Grundwiderstandes nicht korrigiert wird.

Als nächstes soll die Sensorreaktion des Standard-H₂-Sensors auf andere Gase als Wasserstoff in trockener, synthetischer Atmosphäre vorgestellt werden, siehe Abb. 5.6:

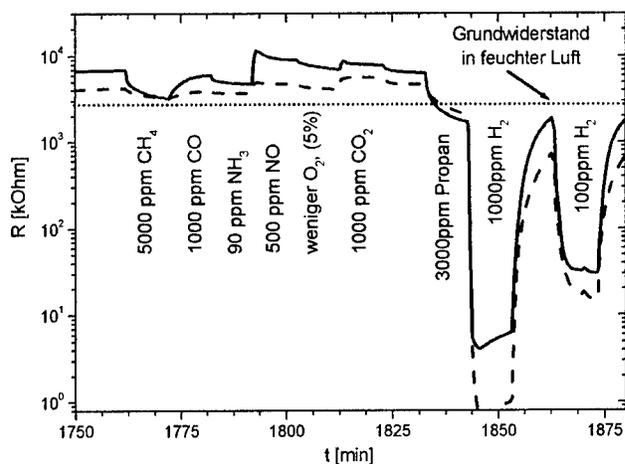


Abb. 5.6: Widerstandsverlauf von zwei Standard-H₂-Sensoren in ihrer Reaktion auf verschiedene Gase in trockener, synthetischer Luft bei einer Betriebstemperatur von 650°C

Betrachtet man die durch die Störgase ausgelösten Sensorsignale so liegen die entsprechenden Widerstandswerte bis auf jenes von Propan im unkritischen Bereich. Alle diese Sensorsignale liegen über dem bei feuchter, synthetischer Luft üblichen Grundwiderstand der Sensoren. Bezogen auf den Grundwiderstand bei trockener, synthetischer Luft bewirken diese Gase Signalhübe, die Sensitivitäten von zwei bis vier entsprechen. Die Exemplarstreuung der Sensoren untereinander ist durch die unterschiedlich große Fläche von freiliegendem Platin auf den Sensorchips zurückzuführen, die Sensoren war nicht vollständig passiviert. Ein Entzug der Feuchte bewirkt somit keinen Verlust der Selektivität.

5.4. 4-Punkt Leitfähigkeitsmessungen

Im folgenden soll ein Vergleich zwischen der 4-Punkt- und der 2-Punkt-Leitfähigkeitsmessung zur Erfassung des Sensorwiderstandes von Standard-H₂-Sensoren gemacht werden. Mit Hilfe dieser Messungen kann das Vorhandensein von Kontaktwiderständen untersucht werden, die unter Umständen andere Gassensitivitäten ergeben. Wie in [Höf98] gezeigt, können Variationen der Elektrodengeometrien und die Verwendung von Schottkykontakten die Sensitivität und Selektivität vor allem auf oxidierende Gase erhöhen.

Um die Auswirkungen bei Wechsel der Meßmethode auf ein und demselben Sensor beurteilen zu können wurde ein modifiziertes Sensorchipdesign nach Abb. 5.7 prozessiert:

Im direkten Vergleich zum Sensordesign, das in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, liegt ein zusätzliches Elektrodenpaar vor, das mit M1 und M2 gekennzeichnet ist. Im Falle des hier verwendeten Sensordesigns wurden die Meßelektroden in mäanderförmiger Anordnung zwischen den bisherigen Interdigitalelektroden platziert und von außen über die

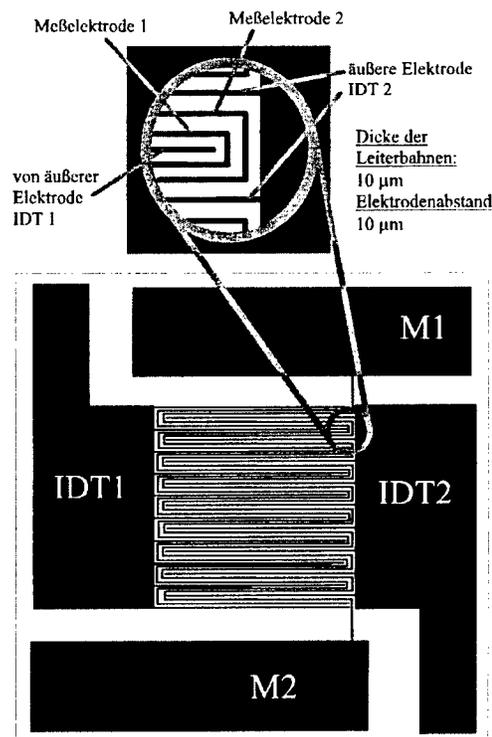


Abb. 5.7: Skizze und Detailvergrößerung des verwendeten Sensorchips bestehend aus der Interdigitalstruktur (IDT1,2) und den Meßelektroden (M1,2) aus [Bec99]

Meßanschlüsse M1 und M2 zugänglich gemacht. Das Meßprinzip basiert auf der Einprägung eines Meßstroms an den äußeren Elektroden, wodurch an den Meßelektroden das resultierende Spannungssignal U_R abgegriffen werden kann. Bei dem hier verwendeten Sensordesign sind die äußeren Anschlüsse mit IDT1 und IDT2 gekennzeichnet, die Meßanschlüsse tragen die Bezeichnung M1 und M2.

Selbstverständlich kann dieses Sensordesign auch für eine 2-Drahtmessung verwendet werden, die in allen nachfolgend vorgestellten Messungen an den Meßanschlüssen M1 und M2 durchgeführt wurde. Dieser Umstand birgt den Vorteil, daß zum direkten Vergleich zwischen der 4-Draht- und der 2-Drahtmethode die Meßgeometrie der Elektroden gleich ist. Somit müssen zur Gegenüberstellung der Meßergebnisse die Widerstandswerte der einen Meßmethode nicht mit den Geometrieverhältnisse der anderen Meßmethode verrechnet werden.

Für die Limitierung des sich einstellenden Meßstromes wurde ein Vorwiderstand verwendet, dessen Wert $47\text{ M}\Omega$ beträgt. Die jeweiligen Meßpunkte wurden über die Variation der Meßspannung erhalten, welche in den Grenzen zwischen $0,5\text{V}$ und 5V

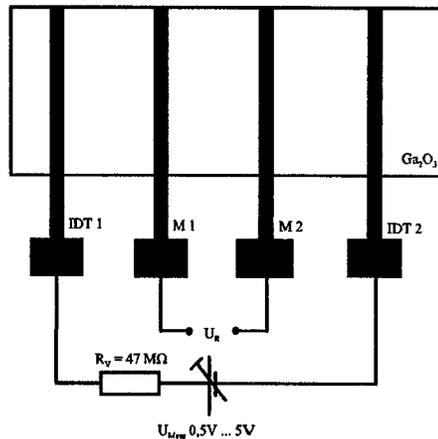


Abb. 5.8: Schema der Meßschaltung für die 4-Punktmessung

angelegt wurden. Um für die Messungen stabile Umweltbedingungen zu erhalten wurden die Sensoren in den Gasmeßplatz eingebaut. Als grundlegende Untersuchung wurden die Wasserstoffsensoren in Kontakt mit feuchter, synthetischer Luft gebracht und der Grundwiderstand in Abhängigkeit der Meßspannung vermessen:

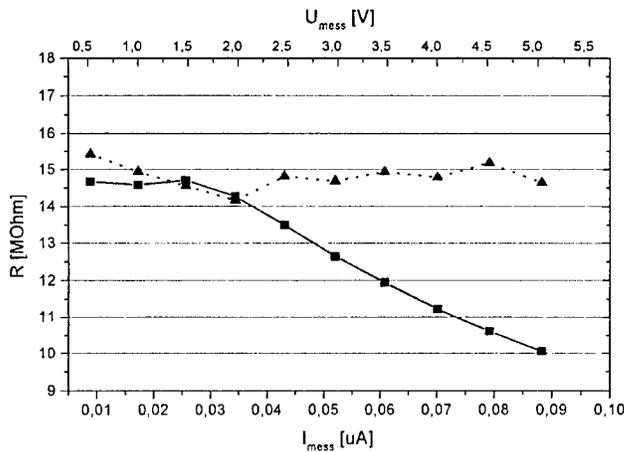


Abb. 5.9: Abhängigkeit des Grundwiderstandes eines Wasserstoffsensors von der verwendeten Meßspannung bei Verwendung der 2-Drahtmethode (■) und der 4-Drahtmethode (▲) bei einer Betriebstemperatur von 700°C in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Während bei der 4-Drahtmessung des Grundwiderstandes des Wasserstoffsensors die ermittelten Widerstandswerte im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant blieben, fällt bei der 2-Drahtmethode der Grundwiderstand ab einer Meßspannung von 1,5V ab. Diese Widerstandswerte, die aus dem gemessenen Meßstrom und der gemessenen, resultierenden Spannung an den Meßanschlüssen berechnet wurden, konnten in mehrfachen Messungen reproduziert werden. Grund für den Abfall der gemessenen Widerstandswerte bei der 2-Drahtmethode dürften die hohen Feldstärken im Ga_2O_3 sein: Treten bei der 4-Drahtmessung unter Verwendung des in Abb. 5.8 verwendeten Spannungsteilers Feldstärken von 66V/mm bei einer Meßspannung von 4V auf, so erreichen die Feldstärken bei der 2-Drahtmessung bei gleicher Meßspannung 400V/mm im Ga_2O_3 .

Die Beobachtung, daß bei Verwendung der 2-Drahtmethode bei hohen Meßspannungen verfälschte Widerstandswerte gemessen werden, treten auch an anderer Stelle auf:

Bei Verwendung des am Gasmeßplatz vorhandenen Ohmmeters werden bei großen Widerstandswerten innerhalb eines Meßbereiches verfälschte Meßwerte wiedergegeben. Dies wird durch die selbsttätige Erhöhung der durch das Ohmmeter angelegten Meßspannung verursacht, die in manchen Fällen deutlich über 3 Volt liegt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in synthetischer Luft kein Einfluß von Übergangswiderständen gefunden werden konnte.

Im folgenden wurden die Auswirkungen der zwei verschiedenen Meßmethoden auf die Messung des Widerstandes während Wasserstoffkontakt untersucht. Um oben beobachtete Effekte auszuschließen wurde bei Verwendung der 2-Drahtmethode die angelegte Meßspannung auf maximal 1 Volt begrenzt. Sollten aber bei der 2-Drahtmethode bei Exposition an Wasserstoff Übergangswiderstände relevant werden, müßten Unterschiede in den Widerstandsendwerten bei den jeweiligen Wasserstoffkonzentrationen zu sehen sein:

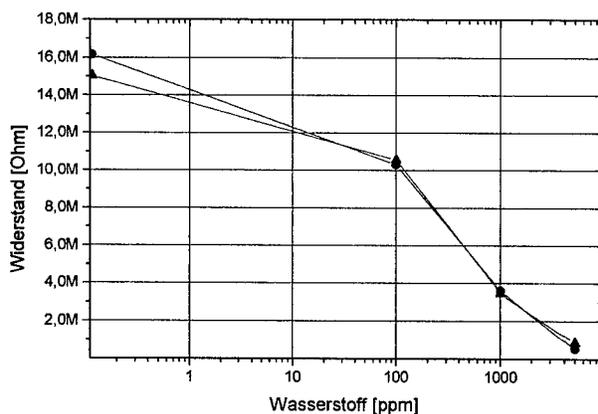


Abb. 5.10: Direkter Vergleich der Widerstandsendwerte eines mit einer 2-Draht- (▲) und einer 4-Draht- (●) methode vermessenen H_2 -Sensors in seiner Reaktion auf verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff bei einer Betriebstemperatur von $700^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Die mit den jeweiligen Meßmethoden ermittelten Widerstandswerte sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Sowohl in der Dauer des Erreichens des Widerstandswertes als auch in der nachfolgenden Regeneration der Sensoren sind keinerlei Unterschiede zwischen den beiden Meßmethoden festzustellen, d.h. auch bei starkem Ansprechen des Sensors mit massiver Widerstandsabnahme konnten keine Übergangswiderstände beobachtet werden.

5.5. Messungen mit Feldelektrode

Für die Untersuchungen zu den elektrischen Feldgegebenheiten innerhalb des Sensors wurde der bisher verwendete Aufbau des Wasserstoffsensors mit einer dritten Elektrode erweitert. Diese Elektrode wurde mit Hilfe einer Platindickschichtpaste auf der gassensitiven Seite des Sensorchips direkt auf der SiO_2 -Schicht realisiert und mit einem zusätzlichen Platindraht mit dem Sockel des Sensors verbunden. Die hier verwendete platinhaltige Dickschichtpaste wurde mit Hilfe eines Pinsels aufgetragen. Anschließend ist die Dickschichtpaste während 1 Stunde bei Temperaturen von 900°C eingebrannt worden. Durch Anlegen einer externen Spannung können nun die elektrischen Felder und Ladungsverteilungen innerhalb des Sensors beeinflusst werden, das geänderte Sensorverhalten sollte weiteren Aufschluß über den Detektionsmechanismus ergeben.

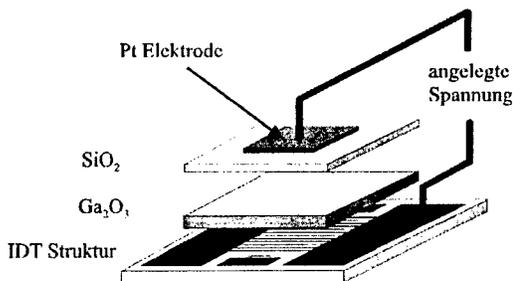


Abb. 5.11: Schema des Sensoraufbaues mit dritter Elektrode auf der sensitiven Seite des Sensorchips

Da die verbleibende gassensitive Fläche des Sensors durch die Aufbringung der dritten Elektrode weniger als 50% der Originalfläche umfaßte, mußten bei den Gasmessungen höhere Konzentrationen von H_2 als gewöhnlich verwendet werden.

Es wird vermutet, daß durch die zusätzliche Platinelektrode kein Wasserstoff in den darunterliegenden Sensor eindiffundieren kann, die sensitive Fläche des Sensors ist somit verkleinert. Die gewählten Wasserstoffkonzentrationen bewegen sich somit zwischen 500 ppm und 5000 ppm H_2 , so daß ausreichende Signalhübe erzielt werden konnten.

Der oben beschriebene, mit einer dritten Elektrode ausgestattete H_2 -Sensor wurde in den Gasmessplatz eingebaut und unter Anlegen verschiedener Spannungen an dieser dritten Elektrode unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen ausgesetzt:

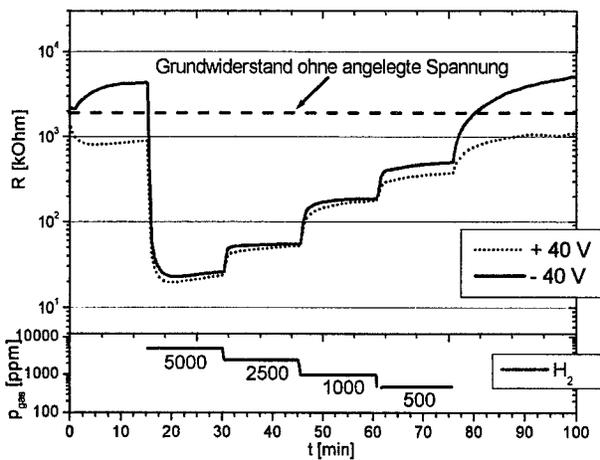


Abb. 5.12: Verlauf des Sensorwiderstandes in Abhängigkeit der angelegten, externen Spannung während Wasserstoffangebot bei einer Betriebstemperatur von $650^\circ C$ in feuchter (20% r.F.), synthetischer Luft

Im ersten Teil der Messung sieht man den durch die externe Spannung beeinflussten Grundwiderstand des Sensors. Wird eine negative Spannung an die dritte Elektrode angelegt, erhöht sich der Grundwiderstand des Sensors um den Faktor zwei bis drei. Bei Umpolen der Spannung erniedrigt sich der Grundwiderstand um den Faktor zwei verglichen mit dem Grundwiderstand in spannungslosem Zustand.

Während des Wasserstoffangebotes sind die Widerstandswerte des Sensors im Rahmen der Meßgenauigkeit ident, unabhängig von der angelegten, externen Spannung. In der Signalformungszeit und im Ansprechverhalten sind keinerlei Unterschiede festzustellen, die unterschiedlichen Konzentrationsstufen von H_2 werden sicher und klar unterscheidbar wiedergegeben.

Nach Beendigung des H_2 -Angebotes nimmt der Sensor wieder den vor der Messung innegehabten Grundwiderstand ein, bei negativer Spannung einen erhöhten, bei positiver Spannung einen erniedrigten.

Der Sensor wird durch derlei Beaufschlagung mit einer externen Spannung nicht geschädigt, die Versuche konnten mehrmals mit demselben Ergebnis wiederholt werden ohne daß eine Veränderung am Sensor festgestellt werden konnte.

5.6. Diskussion

In Zusammenhang mit den im Kapitel 3 vorgestellten Ergebnissen, wonach die Schichtdicke der SiO_2 -Schicht keinen Einfluß auf das Sensorverhalten hat, und die Notwendigkeit der Bias-Leistung bei der Herstellung der SiO_2 -Schicht können folgende Rückschlüsse auf den Detektionsmechanismus getroffen werden:

Ein von der äußeren Oberfläche des SiO_2 ausgehender Sensoreffekt als Detektionsmechanismus für die H_2 -Detektion dieses Sensors kann ausgeschlossen werden, die Schichtdicke der SiO_2 -Schicht hätte ansonsten Einfluß auf das Sensorverhalten, vor allem auf die Signalhöhe, haben müssen. Damit wird eine Eindiffusion des Wasserstoff in die SiO_2 -Schicht vermutet, die Gründe für diese These sollen im folgenden dargestellt werden:

- Die Abhängigkeit der Wasserstoffsensitivität von der verwendeten **Bias-Leistung** bei der Herstellung der SiO_2 -Schicht spricht für den Zusammenhang zwischen der Dichte bzw. der Nahordnung der SiO_2 -Schicht und der H_2 -Sensitivität. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt verdichten die durch die Bias-Spannung angezogenen Ionen des Sputtergases die abgeschiedene SiO_2 -Schicht durch Stoßreaktionen. Die dadurch resultierende höhere Dichte und damit verbundene Nahordnung der SiO_2 -Schicht scheinen den Einbau und die Eindiffusion des Wasserstoffs in die SiO_2 -Schicht zu fördern. Dieser wird an Zwischengitterplätzen [Rug91] im SiO_2

eingebaut. Als Detektionsmechanismus erscheint plausibel, daß durch den Einbau der H-Atome von Dipolladungen im SiO_2 nahe am Interface von SiO_2 und Ga_2O_3 entstehen, welche dann vergleichbar dem Palladium-Gate-FET [Lun75] die Leitfähigkeit im Kanal des FET, hier in der Ga_2O_3 -Schicht, beeinflusst.

Die in vielen Messungen beobachtete Sättigung des Sensors bei sehr hohen Konzentrationen von H_2 ist durch die begrenzte Zahl der Einbauplätze im SiO_2 zu erklären.

- Die Abhängigkeit der **H_2 -Sensitivität** des Sensors von der Höhe der Bias-Leistung kann dadurch erklärt werden, daß die größere Nahordnung der SiO_2 -Schicht einen regelmäßigeren Einbau des Wasserstoffs in den Zwischengitterplätzen und damit ein zur Ga_2O_3 -Schicht hin stärkeres Raumladungspotential ermöglicht. Wird der Sensor mit einer SiO_2 -Schicht ausgestattet, die mit niedrigerer Bias-Leistung gesputtert wurde, benötigt der Sensor eine höhere H_2 -Konzentration im Umgebungsgas bzw. in der SiO_2 -Schicht für die Ausbildung einer vergleichbaren Raumladungszone.
- Ferner zeigen die **Leitfähigkeitsmessungen** in diesem Kapitel, daß kein gasabhängiger Kontaktwiderstand vorhanden ist. Dies ist wenig überraschend, da dieser Umstand in [Fle92] für Ga_2O_3 -Dünnschichten bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ schon gezeigt wurde, die Aufbringung der SiO_2 -Schicht hat an diesen Gegebenheiten erwartungsgemäß nichts geändert. Das Fehlen von Übergangswiderständen konnte im Rahmen dieser Arbeit auch bei tieferen Temperaturen bestätigt werden.
- Die Unabhängigkeit des Sensorverhaltens vom **Feuchtegehalt** des Umgebungsgases spricht gegen die Existenz eines für die Detektion notwendigen (OH)-Films auf dem Sensor, sowohl die Wasserstoffdetektion als auch die Selektivität des Sensors sind unabhängig vom Feuchtegehalt des Umgebungsgases. Dies trifft aber nicht auf den Grundwiderstand der Wasserstoffsensoren zu, trockene Umgebungsgase lassen den Sensor einen höheren Grundwiderstand einnehmen. Dieser Effekt kann aber durch einen

Raumladungseffekt an der äußeren SiO₂-Oberfläche durch das Fehlen der OH-Moleküle erklärt werden. Somit steht auch dieser Umstand in Einklang mit der Vermutung der Eindiffusion von Wasserstoff in die SiO₂-Schicht.

- Betrachtet man das Sensorverhalten in sauerstofflosen Gasgemischen, so zeigt sich die Unabhängigkeit der **Wasserstoffdetektion** vom Sauerstoffgehalt des Umgebungsgases. Da nicht von einer Änderung der Stöchiometrie der SiO₂-Schicht während des Betriebes ausgegangen wird, scheint der Sensor unabhängig vom Sauerstoffdefektgleichgewicht zu detektieren. Die Eindiffusion des Wasserstoff in die SiO₂-Schicht ist davon unbeeinflusst.
- Im Unterschied zur Wasserstoffdetektion hängt die **Selektivität** aber sehr wohl vom Vorhandensein von Sauerstoff im Umgebungsgas ab. Ohne Sauerstoff in der den Sensor umgebenden Gasgemische reagiert der Sensor massiv auf Gase wie Methan oder Propan.
Als Erklärung für diesen Umstand kommen einerseits eine Anreicherung der äußeren SiO₂-Oberfläche in Frage, eine resultierende Reaktivität des SiO₂ wäre die Folge. Andererseits besteht die Möglichkeit der Abspaltung von Wasserstoffatomen von Gasen wie Methan oder Propan in reduzierenden Gasgemischen, die dem Sensor Wasserstoff zur Detektion zur Verfügung stellen würden. Eine Unterscheidung dieser zwei Erklärungsmodelle ist mit den vorgenommenen Messungen nicht möglich.
- Die vermutete Erklärung der Eindiffusion des Wasserstoff in die SiO₂-Schicht des Sensors wird auch durch die Messungen mit der **Feldelektrode** auf der gassensitiven Seite des Sensorchips unterstützt:
Zwar kann der Grundwiderstand eines Wasserstoffsensors durch Anlegen einer externen Spannung erhöht bzw. erniedrigt werden, die Widerstandswerte während einer bestimmten Konzentration von H₂ sind davon aber unabhängig. Dies wird dahingehend interpretiert, daß bei Vorhandensein von Wasserstoff der innere Feldeffekt durch das begrenzte Feld der Feldelektrode nicht entscheidend beeinflusst werden kann. Ist kein Wasserstoff im Umgebungsgas und somit innerhalb der SiO₂-Schicht kann der Leitwert des Sensors je nach Polarität der angelegten Spannung erhöht oder erniedrigt werden.

6. Anwendung: Online-Wasserstoffmonitoringsystem an Transformatoren

In diesem Kapitel soll die Verwendung des in dieser Arbeit charakterisierten Wasserstoffsensors in einem H₂-Monitoringsystem vorgestellt werden. Zuerst soll die Problemstellung der Anwendung, dann der hier gewählte Aufbau beschrieben werden. Anschließend werden die am Gasmeßplatz und an einem Transformator durchgeführten Messungen präsentiert und diskutiert.

6.1. Motivation und Anforderungen

Die störungsfreie Stromversorgung der Bevölkerung ist inzwischen eine der wichtigsten Voraussetzungen für den geregelten Ablauf unseres Alltages. Dies betrifft nicht nur die Kraftwerke und die Installationen in den Haushalten, sondern im besonderen die Umspannwerke und Einspeisepunkte der jeweiligen Versorger. Heutige Umspannwerke funktionieren als zentrale Schaltpunkte des elektrischen Versorgungsnetzes, die geforderte elektrische Energie wird aus verschiedensten Quellen eingespeist und an denjenigen Netzzweigen bereitgestellt, die diese benötigen.

Eine zentrale Aufgabe in diesem Zusammenhang kommt den Transformatoren zu, die die einzelnen Spannungsniveaus miteinander verbinden. Die Verwendung von unterschiedlichen Spannungsniveaus rührt daher, daß zur Senkung der Verluste bei der Übertragung von elektrischer Energie möglichst hohe Spannungsniveaus verwendet werden, da die ohmschen Verluste einer Leitung vom Quadrat der verwendeten Spannung abhängig sind.

Leistungsstarke Transformatoren heutiger Bauformen besitzen eine Ölisolierung. Im folgenden soll kurz die Aufgaben dieser Ölisolierung und -kühlung eingegangen werden:

Der Einsatz von Mineralölen zur Isolation und Kühlung in Transformatoren ist deshalb sinnvoll, da die Isolationsfestigkeit von Öl gegenüber vielen anderen Materialien relativ hoch ist. Würde zum Beispiel Luft als Isolator eingesetzt, wären gewaltige Baugrößen von Transformatoren die Folge, selbst im Falle einer mit Feuchte gesättigten Luft müßte die Isolation der Bauteile im Transformator untereinander gegeben sein.

Weiterhin kann das Öl im Transformator als Kühlmittel eingesetzt werden, die bei der Transformation anfallenden elektrischen Verluste führen zu einer Erwärmung des Transformators.

Bedingt durch den durchgehenden Betrieb von Transformatoren und der Unzugänglichkeit elektrischer Komponenten kommt einer durchgehenden Überwachung des Transformators eine wichtige Rolle zu. Zu diesem Zweck kann unter anderem die bestehende Korrelation zwischen den Ölinhaltsstoffen und einem im Betrieb aufgetretenen Störfall benutzt werden:

Ungewollte Zustände des Transformators, wie Überlast,

Funkenüberschlag an den Wicklungen oder sogenannte „Hot Spots“, hinterlassen im Öl charakteristische Spuren in Form von im Öl gelösten Gasen. Diese als Spaltprodukte des Öl entstandenen Gase finden sich sowohl im Öl als auch in der darüber befindlichen Gasphase. Als typische Vertreter solcher Gase wären Ethen, Ethan oder Wasserstoff zu nennen.

Bei allen vorkommenden Gasen, die im Öl auf Grund eines vorangegangenen oder bestehenden Störfalles zu finden sind, hat aber Wasserstoff die größte Bedeutung, da H_2 bei nahezu allen Störfällen entsteht. Damit ist Wasserstoff für die Beurteilung der Qualität des Öls hervorragend geeignet und wird als Leitgröße zur Früherkennung von Fehlfunktionen sowie zur Beurteilung der Trafoöalterung herangezogen.

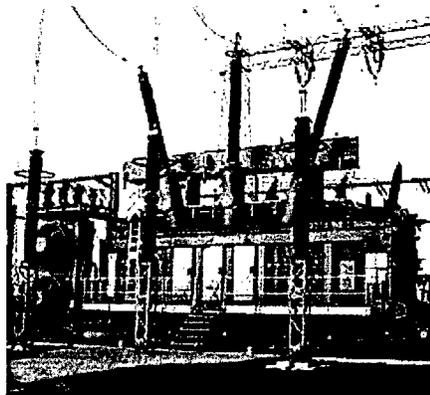


Abb. 6.1: Netzkuppltransformator (Quelle: Siemens EV T)

Die bisher praktizierte Vorgangsweise, es werden in bestimmten, zeitlichen Abständen, meist halbjährlich, Ölproben entnommen und mit Laboranalyseverfahren untersucht, ist unflexibel und kostenintensiv. Daher stellt sich die Forderung nach einem Online-Monitoring für die Detektion von Wasserstoff im Isolieröl eines Transformators, welches H₂-Konzentrationen im Öl zwischen 20ppm bis 500ppm detektieren kann.

Bisher existieren derartige Online-Systeme, die als Sensor z.B. eine elektrochemische Zelle verwenden. Diese Systeme leiden aber an der begrenzten Lebensdauer der elektrochemischen Zelle, die im Normalfall nach einer Betriebsdauer von einem Jahr ausgetauscht werden muß. Weiterhin existieren Onlinesysteme [Sak86], die eine gaschromatische Meßeinrichtung zur Wasserstoffdetektion verwenden. Nachteile dieser Anlagen sind aber, daß zu deren Betrieb Umwälzpumpen im Meßkopf und der Einsatz eines Trägergases erforderlich sind.

Anforderungen an das hier vorgestellte H₂-Monitoringsystem sind daher die mehrjährige, durchgehende, selektive Detektion der Wasserstoffkonzentration im Transformatoröl ohne Zusatzkomponenten im alltäglichen Einsatz.

Die Detektion von Wasserstoff im Isolieröl eines Transformators mit einem Gassensor ist möglich, da das gelöste Gas aus der Flüssigkeit in bekannter Weise entweicht:

Wird ein Gas in einer Flüssigkeit gelöst stellt sich eine Konzentration über der Flüssigkeit in Abhängigkeit des Druckes, der Temperatur sowie der beteiligten Materialien ein. Bei der hier vorgestellten Anwendung kann in guter Näherung von einem Umgebungsdruck von 1 bar ausgegangen werden. Damit stellt sich über der Flüssigkeit eine bestimmte Konzentration des Gases in Abhängigkeit der Temperatur ein. Für den Partialdruck p_i in mbar eines Gases i in der freien Gasphase, das im Lösungsgleichgewicht mit dem im Isolieröl gelösten Gas steht, gilt die folgende Zahlenwertgleichung:

$$p_i = \frac{c_i \cdot 10^{-3}}{\alpha_i(T)} \quad \text{mit } c_i \text{ .. Konz. des Gases im Isolieröl in ppm}$$

$\alpha_i(T)$ temperaturabhängiger Ostwaldkoeffizient

Für Wasserstoff gelten dabei die in Tabelle 5.1 angegebenen Koeffizienten in Abhängigkeit der Öltemperatur, üblicherweise als Henry- (Kehrwert: Ostwald-) Koeffizient bezeichnet:

<i>Öltemperatur</i>	$\alpha_i(T)$
20°C	0,05 [IEC77]
50°C	0,055 [Mül95]
80°C	0,06 [Mül95]

Tabelle 5.1: Abhängigkeiten des Henrykoeffizienten von Wasserstoff von der Temperatur in Standardtransformatoröl

Somit ist die über der Flüssigkeit vorhandene Gaskonzentration ein Abbild der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit mit einer nur geringen Abhängigkeit von der Temperatur.

6.2. Aufbau des Monitoringsystems

Für Messungen an einem Transformator wurden ein Testaufbau als auch ein Meßkopf mit integrierter Elektronik angefertigt, die beide nach untenstehendem Schema konstruiert sind. Diese Aufbauten ermöglichen den Einbau an einer Stelle des Transformators, die genügend wasserstoffhaltiges Öl an die Meßeinheit gelangen läßt. Weiterhin muß der Kontakt des Sensors mit der Umgebungsluft gewährleistet sein, die Selektivität des H₂-Sensors würde sonst verloren gehen, siehe Kap. 5.2.

Der Sensor selbst darf nicht mit dem Öl in Berührung kommen, neben der Zersetzung des Öls wäre die Betriebstemperatur des Sensors in diesem Fall nicht aufrecht zu erhalten. Dieser wird daher in eine separate Meßkammer eingebaut, die mit dem Transformatoröl über eine ölfeste, gasdurchlässige Polymermembran in Kontakt steht. Zwecks mechanischer Unterstützung der Membran gegenüber dem Isolieröldruck von ca.

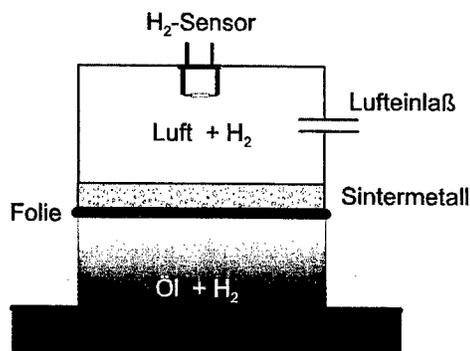


Abb. 6.2: Skizze des Meßkopfes für H₂-Messungen an einem Transformator

1,5 bar wird diese mit einer Sintermetallscheibe hinterlegt, die die Wasserstoffdiffusion nur wenig behindert.

Um die Konstruktion selbst wie auch die nicht berechenbaren Diffusionsverhältnisse zu überprüfen, wurde zuerst ein Testaufbau realisiert:

Dieser Testaufbau sollte Auskunft darüber geben, ob sich eine genügend hohe H₂-Konzentration in der Meßkammer ausbildet, die dann mit Hilfe des H₂-Sensors detektiert werden kann. Weiterhin ermöglicht dieser Testaufbau den Einbau von zwei Sensoren, die unabhängig voneinander ausgelesen werden können. Innerhalb dieses Aufbaus werden bereits die Folie und die Sintermetallscheibe verwendet, die auch beim späteren, komplett mit einer Elektronik versehenen Meßkopf zum Einsatz kommen. Die Diffusionsöffnungen wurden mit einem abnehmbaren Aktivkohlefilter versehen, um ein Spülen der Meßkammer mit gereinigter Luft zu ermöglichen.

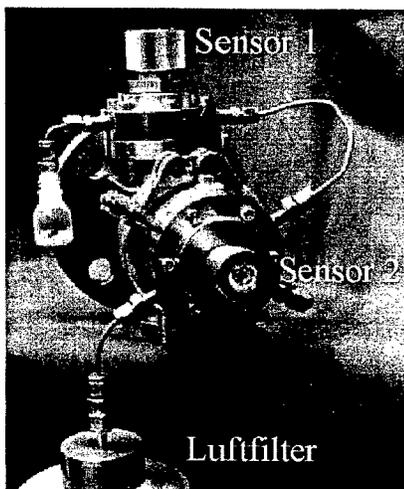


Abb. 6.3: Versuchsaufbau zur H₂-Detektion an einem Transformator

Die Messungen an einem Versuchstransformator wurden in der Transformatorprüfhalle der Universität Stuttgart durchgeführt, der Transformator wurde von Siemens EV T zur Verfügung gestellt. Bei diesem Modell handelt es sich um einen Transformator mit einem Nennstrom von 9,2 A und einem Anschlußwert von 160 kVA. Um die Bildung von Wasserstoff zu fördern wurde der Transformator im Überlastzustand betrieben, dabei wurde bis zu einem Grenzwert von 150% des Nennstroms an den Transformator angelegt:

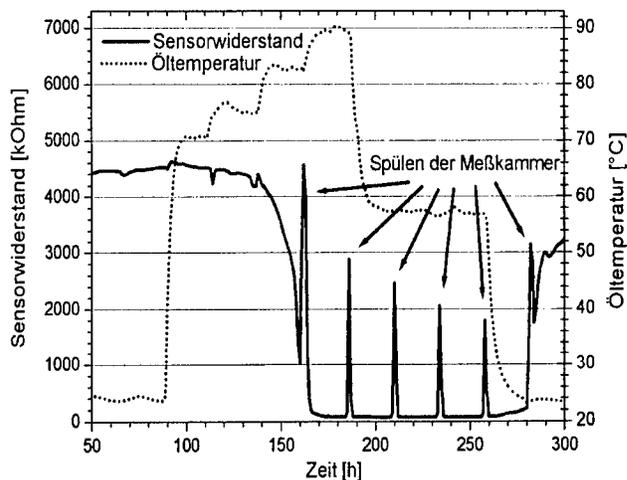


Abb. 6.4: Widerstandsverlauf eines Wasserstoffsensors bei Kontakt mit H_2 -haltigem Transformatoröl bei einer Sensorbetriebstemperatur von 700°C sowie Öltemperatur

Nach einer belastungslosen Einlaufphase von ca. 90 Stunden wurde der Transformator, dessen Isolieröl zu Beginn des Versuches wasserstofffrei war, mit 80% Nennstrom belastet, die Öltemperatur erreichte daraufhin einen Wert von 70°C . Im folgenden wurde die Belastung des Transformators in Stufen von 20% des Nennstromes erhöht, die Temperatur des Isolieröls stieg auf bis zu 90°C . Bedingt

durch die erzwungene Wasserstoffproduktion durch die Überlast des Transformators reagierte der Sensor auf die zunehmende H_2 -Konzentration im und über dem Isolieröl.

Der Maximalwert der H_2 -Konzentration im Öl wurde zum Zeitpunkt $t=175$ Std. erreicht, wie die anschließend durchgeführten Ölanalysen der bei diesem Versuch entnommenen Ölproben ergaben. Zu diesem Zeitpunkt, der Transformator wurde mit 1,5-fachem Nennstrom betrieben, lag die H_2 -Konzentration bei 175 ppm und die Temperatur des Öls bei $89,2^\circ C$. Der Sensor detektierte diese H_2 -Konzentration mit einer Sensitivität größer 50.

Anschließend wurden 60% des Nennstroms eingestellt, bei diesem Betriebszustand ist mit keiner zusätzlichen H_2 -Produktion zu rechnen. Der Sensor zeigte dementsprechend auch konstante Widerstandswerte an. Zum Zeitpunkt $t=260$ Std. wurde der Transformator abgeschaltet, die Öltemperatur fällt dementsprechend auf Raumtemperatur ab. Der Wasserstoffsensoren hingegen fällt in langsamer Drift Richtung seines Grundwiderstandes zurück, obwohl die H_2 -Konzentration im Isolieröl konstant ist. Die Widerstandspeaks im Verlauf der gesamten Messung sind auf Spülvorgänge zurückzuführen, es sollte die Auswirkung der Qualität der Umgebungsluft auf das Sensorverhalten überprüft werden.

Mit diesem Vorversuch konnte gezeigt werden, daß die Wasserstoffdetektion im Isolieröl eines Transformators möglich ist. Es scheint aber von der Konvektion im Öl abzuhängen, ob genügend wasserstoffhaltiges Öl an die Meßeinrichtung kommt. Dies ist auch im obigen Fall zu beobachten, da der verwendete Transformator keine Umwälzpumpe für den Isolierölkreislauf besitzt, erst ab Öltemperaturen über $75^\circ C$ ist ausreichende Konvektion im Öl vorhanden.

Endet die Konvektion im Öl zeigt der Wasserstoffsensoren die H_2 -Konzentration der Meßkammer sowie des sich direkt vor der Membran befindlichen Ölvolumens an. Da aber kein neues Öl angeliefert wird verbrauchen sich diese Reservoirs, der Sensor detektiert den immer weniger werdenden Wasserstoff und erreicht wieder seinen Grundwiderstand.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden ein Prototyp eines Wasserstoffmeßsystems angefertigt sowie dessen Einsatzbedingungen festgelegt:

Um die H_2 -Verarmung des sich direkt vor dem Meßsystem befindlichen Ölvolumens zu begrenzen, wurde die Meßkammer verkleinert. Weiterhin ist das Vorhandensein einer Pumpe im Ölkreislauf als Voraussetzung für die H_2 -Detektion zu sehen. Ansonsten kann nicht sichergestellt werden, daß Öl mit der tatsächlichen Konzentration von

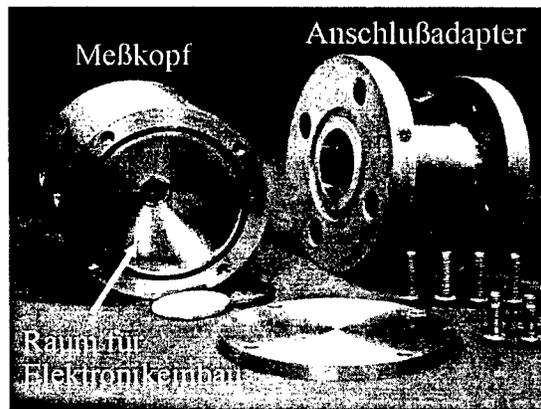


Abb. 6.5: Prototyp eines Online-Monitoringsystems für die Detektion von Wasserstoff in Transformatoröl

Wasserstoff an das Meßsystem gelangt.

In den hinteren Teil des Meßkopfes wurde eine Meßwertaufnahme und Steuerungselektronik implementiert, die von einem Elektronikpartner hergestellt wurde. Diese Elektronik besitzt neben einer seriellen Schnittstelle zur Programmierung und Systemanalyse eine 4-20 mA Stromschnittstelle zur Meßwertausgabe. Damit konnte die Signalqualität und Handhabung des Meßsystems deutlich verbessert werden. Außerdem wurde eine Heizungsregelung für den Sensor realisiert, die den Sensor im Meßkopf auf konstanter Betriebstemperatur hält.

6.3. Messungen

Zur Überprüfung des Meßsystems wurde der komplette Meßkopf mit Hilfe eines speziellen Adapters an den Gasmeßplatz angeschlossen:

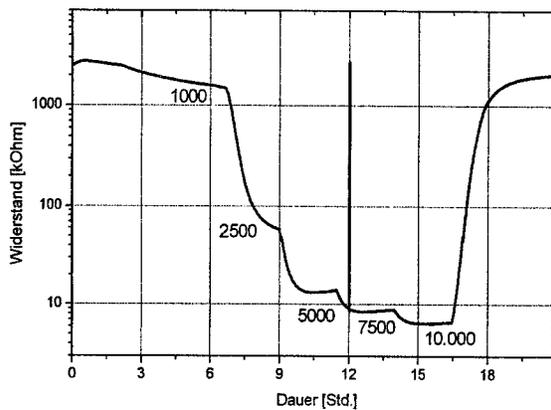


Abb. 6.6: Widerstand des Sensors in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration auf der Ölseite der Membran bei einer Betriebstemperatur des Sensors von 650°C , H_2 -Konzentrationen in ppm

Da für diesen Test sowohl die Polymerfolie wie auch das Sintermetall in den Meßkopf eingebaut wurden, mußten die Konzentrationen des Wasserstoffs vor der Folie entsprechend erhöht werden. Die durch den Ostwaldkoeffizienten bedingte Erhöhung der H_2 -Konzentration vor der Polymermembran liegt in diesem Fall nicht vor. Damit reagiert der Sensor ab Konzentrationen von 1000 ppm Wasserstoff (~ 50 ppm H_2 im Öl), die Signalpegel sind stabil und gut unterscheidbar. Die vor allem bei niedrigen Konzentrationen, z. B. 2500 ppm H_2 , langen Ansprechzeiten sind durch die Folie bedingt, die die Diffusion des Wasserstoffs stark behindert. Dieser Umstand muß aber in Kauf genommen werden, da dünnere Ausführungen der Folie nicht die notwendige mechanische Stabilität besitzen. Ferner ist der Wechsel auf ein

anderes Material schwierig, umfangreiche Ölverträglichkeitstest sind eine Voraussetzung für den Einsatz von neuen Materialien an einem Transformator. Der Peak bei $t=12\text{Std.}$ ist durch eine automatische Rekalibrierung der Heizungsregelung bedingt, bei der der Sensor kurze Zeit unbeheizt ist.

Als nächsten, wichtigen Punkt muß die Selektivität des Meßsystems überprüft werden, da innerhalb eines Transformators teils beträchtliche Konzentrationen anderer Gase vorkommen. Unterstehende Tabelle gibt Auskunft über die für die Praxis relevanten Störgaskonzentrationen und die vom Sensor bei diesen Konzentrationen gezeigten Sensitivitäten:

Gas	Konz. im Öl nach [Mül95]	minimaler Ostwaldkoeff. nach [Mül95]	maximale Gaskonz. über Öl	getestete Gaskonz. [ppm]	Sensitivität des H ₂ -Sensors auf dieses Gas
Methan	100	0,37	270	10000	1,3
Ethan	200	1,45	138	1500	2
Acetylen, Ethan, Ethen, Propen	30	0,6	50	je 1500	10
Propan	100	3,8	26	3000	1,8
CO	500	0,12	6942	50000	2,1
CO ₂	5000	0,73	12918	200000	1,02
H ₂	100	0,05	3640	1000	1000

Tabelle 5.2: Aufstellung der dem Sensor angebotenen Testgase und der daraus resultierenden Sensitivität

Bei den oben angegebenen Sensitivitätswerten ist noch zu erwähnen, daß bei der Ermittlung der Werte die Gase dem Sensor direkt angeboten wurden., d.h. es war keine Folie vor dem Sensor eingebaut.

Wird der Meßkopf mit Folie in Kontakt mit diesen Gasen gebracht, sinken die dem Sensor zugänglichen Gaskonzentrationen beträchtlich. So ändert sich zum Beispiel die H_2 -Konzentration am Sensor durch Verwendung einer Folie zwischen Sensor und dem zu messenden Gas ca. um den Faktor 100, siehe Abb. 6.7, Gase mit größeren Molekülen werden noch stärker durch die Folie vom Sensor ferngehalten.

Somit kann obenstehendes Meßsystem als wasserstoffselektiv bezeichnet werden, weiterhin scheint es für den Einsatz unter den zu erwartenden Bedingungen geeignet.

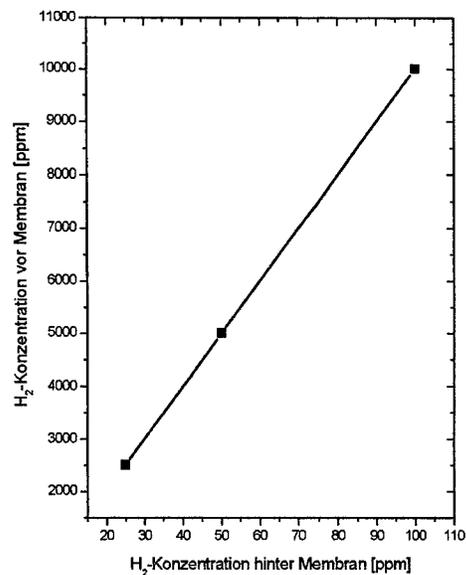


Abb. 6.7: Verhältnis zwischen den H_2 -Konzentrationen vor und hinter der Membran des Meßkopfes

Eine für den Langzeitbetrieb wichtige Eigenschaft ist die Stabilität des Grundwiderstandes des Sensors bzw. die Nullpunktstabilität des Meßsystems:

Zu diesem Zweck wurde das Meßsystem über längere Zeit betrieben, hier gezeigt eine Messung über 60 Stunden an Laborluft:

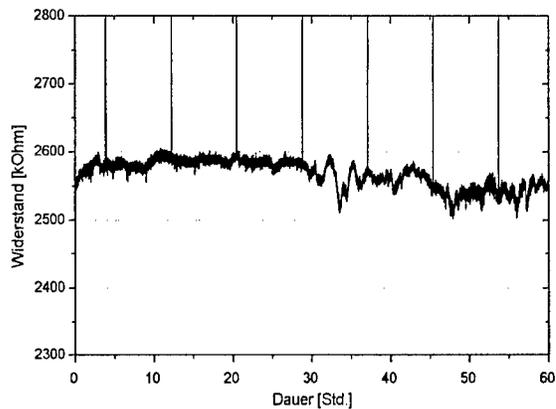


Abb. 6.8: Nullpunktstabilität des H_2 -Monitoringsystems an Luft bei einer Betriebstemperatur des Sensors von 650°C

Der Grundwiderstand des Wasserstoffsensors wird innerhalb einer Bandbreite von 100kOhm über einen Zeitraum von 60 Stunden wiedergegeben. Dies entspricht einem Fehler von $\pm 2\%$. Als Voraussetzung für eine derartige Nullpunktstabilität des Meßsystems ist eine abgeschlossene Einlaufphase des Sensors, wie in Kap. 2.3.2 beschrieben.

Somit konnten alle drei wichtigen Kriterien dieses Sensorsystems in dieser Applikation nachgewiesen werden, die Sensitivität, die Selektivität und die Stabilität.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die Modifikation eines halbleitenden Ga_2O_3 -Gassensors zur Detektion von Wasserstoff in Raumluft untersucht worden, die Modifikation des Basis- Ga_2O_3 -Sensors wurde durch Aufbringung einer SiO_2 -Dünnschicht auf den Sensor realisiert. Schwerpunkte bei den Untersuchungen waren hierbei die Herstellungsparameter der SiO_2 -Dünnschicht, die Betriebsparameter des gesamten Sensors sowie die Beschreibung des zweigeteilten Detektionsmechanismus, einerseits für die Wasserstoffdetektion, andererseits für die Erhaltung der Selektivität des Sensors. Abschließend wird die Einsetzbarkeit eines solchen Wasserstoffsensors in einer praktischen Anwendung gezeigt, die Online-Detektion des Wasserstoffgehaltes im Isolieröl von Transformatoren über ein Membransystem.

Im Laufe der Untersuchungen am Wasserstoffsensoren auf der Basis von halbleitenden Ga_2O_3 -Dünnschichten stellten sich die Herstellungsparameter der SiO_2 -Schicht als einer der wesentlichsten Faktoren heraus:

Für eine starke Erhöhung der Wasserstoffsensitivität des Wasserstoffsensors gegenüber dem unmodifizierten Ga_2O_3 -Sensor ist die Verwendung einer Bias-Leistung beim Abscheiden der SiO_2 -Schicht unerlässlich. Die dadurch bewirkte Verdichtung der SiO_2 -Schicht begünstigt den Einbau von Wasserstoff und ermöglicht eine gesteigerte H_2 -Sensitivität. Weiterhin verhindert diese verdichtete SiO_2 -Schicht das Anlagern und die Eindiffusion von Gasen anders als Wasserstoff, eine Erhöhung der Selektivität gegenüber anderen Gasen ist die Folge.

Als zweiter wichtiger Herstellungsparameter wurde die Dotierung der SiO_2 -Schicht identifiziert: Während eine Dotierung der SiO_2 -Schicht mit Platin die Reproduzierbarkeit und die Sensitivität auf Wasserstoff erheblich verschlechtert, zeichnen sich Chargen von Sensoren, deren SiO_2 -Schicht mit Ga_2O_3 dotiert wurden, durch hohe Reproduzierbarkeit und H_2 -Sensitivität aus.

Eine für die Anwendung der selektiven H_2 -Detektion in Raumluft entscheidende weitere Verbesserung der Selektivität der Wasserstoffsensoren kann durch eine Ummantelung des gesamten Sensors mit einer weiteren, mit Hilfe eines CVD-Prozesses hergestellten SiO_2 -Schicht erreicht werden: Durch Verwendung eines siliziumhaltigen Gases, wie HMDSO oder TEMS, wurde an beheizten Sensoren eine SiO_2 -Schicht abgeschieden. Alle bis dahin für Gase frei zugänglichen, katalytisch aktiven Flächen, welche durch partielle Oxidation H-Atom enthaltender Gase eine Querempfindlichkeit bewirken, werden durch diesen Herstellungsschritt passiviert.

Aufbauend auf den Erfahrungen mit SiO_2 -Filterschichten wurden auf den Wasserstoffsensoren mehrlagige Filterschichten aus verschiedenen Materialien aufgebracht:

Dabei zeigte sich, daß durch die Aufbringung einer zusätzlichen Filterschicht aus Al_2O_3 - oder Ga_2O_3 -Dünnschicht der Wasserstoffsensoren in einen selektiven Ethanolensoren umgewandelt wird. Eine Änderung im sensitiven Verhalten ist auch durch die Aufbringung einer unter einer zusätzlichen SiO_2 -Schicht vergrabenen $SrTiO_3$ -Dünnschicht realisierbar, welche allerdings zu Rissen und Abplatzungen neigt. Wird für eine solche vergrabene Schicht Ga_2O_3 verwendet, kann der Sensor selektiv Wasserstoff und Ethanol detektieren.

Zur Untersuchung des Detektionsmechanismus des mit einer SiO_2 -Schicht versehenen Ga_2O_3 -Sensors wurde der Sensor in „nicht-Luft“-Gasgemischen untersucht sowie mit einer Feldelektrode versehen:

Wird dem Wasserstoffsensoren ein sauerstoffloses Gasgemisch angeboten, kann dieser uneingeschränkt H_2 detektieren, die Selektivität des Sensors geht aber in sauerstofflosen Gasgemischen verloren. Bei trockenen Gasgemischen konnte keine Einschränkung des Sensorverhaltens festgestellt werden, der Grundwiderstand des Sensors steigt aber um den Faktor zwei.

Wird der Sensor mit einer Feldelektrode versehen kann der Sensorgrundwiderstand beeinflusst werden, in Abhängigkeit der Polarität der angelegten Spannung wird der Grundwiderstand erhöht oder erniedrigt. Bei Kontakt mit Wasserstoff wird der Sensorleitwert unabhängig von der angelegten Spannung eingenommen.

Dies und andere Indizien führen zur der Vermutung, daß Wasserstoff in die SiO_2 -Schicht des Sensors eingebaut wird. Plausibel erscheint das Entstehen von Dipolladungen im SiO_2 nahe am Interface von SiO_2 und Ga_2O_3 , welche dann vergleichbar dem Palladium-Gate-FET [Lun75] die Leitfähigkeit im Kanal des FET beeinflusst.

Abschließend wurde der hier vorgestellte Wasserstoffsensoren in ein Online-Monitoringsystem zur Detektion von Wasserstoff im Isolieröl von Transformatoren integriert:

Der im Transformatoröl gelöste Wasserstoff diffundiert durch eine Polymermembran in eine mit der Umgebungsluft in Kontakt stehende Meßkammer, der hier vorgestellte Wasserstoffsensoren detektiert die in der Meßkammer vorhandene Wasserstoffkonzentration. Durch Kenntnis der Diffusionsparameter kann direkt auf die Wasserstoffkonzentration im Transformatoröl geschlossen werden.

Dabei konnte während der Test- und Entwicklungsphase gezeigt werden, daß der Wasserstoffsensoren unter realen Bedingungen die Anforderungen an seine Sensitivität, Selektivität und Stabilität in dieser Anwendung erfüllt.

8. Anhang und Danksagung

Anhang A: Literatur- und Quellenverzeichnis

- [Ada82] A.W. Adamson, John Wiley and Sons. 1982
- [Arm82] M. Armgarth, D. Söderberg, I. Lundström, Appl. Phys. Lett., volume 41, p. 654, 1982
- [Bau94] A. Bausewein, *Untersuchungen und Einflüsse von Edelmetall-Dispersionen auf die Eigenschaften von Metalloxid-Gassensoren*, Diplomarbeit, TU München, 1994
- [Bec99] H. Becker, *Leitfähigkeitsmechanismen in polykristallinen Wolframoxidschichten und ihre Gassensitivität*, Diplomarbeit, TU München, 1999
- [Bev00] X. Bevenot, et al., *Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications*, Sensors and Actuators, B 67, p. 57-67, 2000
- [Bla83] G.F. Blackburn, M. Levy, J. Janata, *Field-effect transistors sensitive to dipolar molecules*, Appl. Phys. Lett. 43 (7), p. 700-701, 1983
- [Cas86] J. Cassidy, S. Pons, J. Janata, *Hydrogen Response of Palladium Coated Suspended Gate Field Effect Transistors*, Anal. Chem 58, p. 1757-1761, 1986
- [Cha94] K. H. Cha, H. C. Park, K. H. Kim, *Effect of palladium doping and film thickness on the H₂-gas sensing characteristics of SnO₂*, Sensors and Actuators, B 21, p. 91-94, 1994
- [Che98] E. Chemisky, *Wechselspannung-Auswertelektronik für Metalloxid-Gassensoren*, Siemens-Laborbericht KM 1-96, 17.07.98

- [Dol94] T. Doll, et al., *Ein Baukastensystem aus hybriden GasFET-Modulen*, ITG-Fachberichte 126, p. 465-470, 1994
- [Dup78] A. Dupre, *Compt. rend.*, volume 86, p. 720, 1878
- [Fir66] J.G. Firth, *Trans. Faraday Society*, volume 62, p. 2566, 1966
- [Fle92] M. Fleischer, *Präparation und Charakterisierung von Ga₂O₃-Dünnschichten, Untersuchungen der gassensitiven Eigenschaften*, Dissertation, TU München, 1992
- [Fle92b] M. Fleischer, H. Meixner und C. Tragut, *Journal of American Ceramic Society*, p. 1666-1668, 1992
- [Fle92c] M. Fleischer, H. Meixner, *Characterisation and crystallite growth of semiconducting high temperature stable Ga₂O₃ thin films*, *Journal of Material Science Letters*, volume 11, p. 521-522, 1992
- [Fle00] M. Fleischer, et al., *Low-Power Gassensoren auf der Basis der Austrittsarbeitsmessungen in kostengünstiger, hybrider Flip-Chip Technik*, VDI/VDE-Gesellschaft: Sensoren und Meßsysteme 2000, Ludwigsburg, März 2000
- [For51] L.M. Forster, H.C. Stumpf, *J. Am. Soc.*, volume 73, p. 1590, 1953
- [Fra94] J. Frank, *Einfluß von Dotierstoffen auf die gassensitiven Eigenschaften halbleitender Ga₂O₃-Dünnschichten*, Diplomarbeit, TU Ilmenau, 1994
- [Fra98] J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner, *Gas-sensitive properties of pure and doped semiconducting Ga₂O₃ thick films*, *Sensors and Actuators, B* 48, p. 318-321, 1998
- [Fra99] J. Frank, *Grundlagen eines neuartigen, bifunktionalen Gassensorsystems zur umfassenden Raumluftüberwachung durch Kombination halbleitender Metalloxide und IR-Adsorption*, Doktorarbeit, TU Ilmenau, 1999

- [Fre26] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, 1926
- [Fre87] Einführung: H. Frey, G. Kienel, *Dünnschichttechnologie*, VDI Verlag Düsseldorf, Kapitel 4.7, 1987
- [Fre00] Prüfbericht Fresenius Institut, ESMA-2000/024, Dresden, 16.10.2000
- [Göp83] W. Göpel, G. Rocker, *Physical Reviews B*, volume 28/6, p. 3427, 1983
- [Hac94] B. Hacker, *Einfluß der mikroskopischen Oberflächenstruktur auf die Sensitivität keramischer Dünnschichtsensoren*, Doktorarbeit, TU München, 1994
- [Han86] W. Hanrieder, *Photoinduzierte Degradation an kleinflächigen Schottky-Dioden aus amorphem Silizium*, Diplomarbeit, TU München, 1986
- [Höf98] U. Höfer, et al., Patenschrift DE 19718584 C1, Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München, Veröffentlichungstag 19.11.98
- [IEC77] IEC Publikation 567, 1977
- [Iva97] M. Ivanovskaya, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, *In₂O₃ and In₂O₃-MoO₃ thin films semiconductor sensors for O₃ and NO₂ detection*, Proceedings of the 11th european conference on solid-state transducers, p. 1181-1184, September 21-24, Warsaw, Poland, 1997
- [Jar64] Z.M. Jarzebski, *Oxide Semiconductors*, Pergamon Press, 1964
- [Jon87] E. Jones in: P.T. Mosley, J. Norris, D. Williams (Eds.), *Solid State Gas Sensors*, IOP-Publishing, Bristol, England, p. 17, 1987
- [Jon87a] T.A. Jones in: P.T. Mosley, B.C. Tofield (Eds.), *Solid State Gas Sensors*, IOP-Publishing, Bristol, England, p. 51, 1987

[Jon98] S. Jonda, *Temperaturkompensierter Sauerstoffsensoren auf der Basis von unterschiedlich dotierter SrTiO₃-Schichten*, Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 1998

[Kat98] A. Katsuki, K. Fukui, *H₂ selective gas sensor based on SnO₂*, Sensors and Actuators, B 52, p. 30-37, 1998

[Kim87] H.-G. Kim, W.-R. Kim, J. Appl. Phys., volume 62, p. 2000, 1987

[Kor95] S. Kornely, *Diffusionsspererschichten auf keramischen Substraten für Metalloxid-Gassensoren*, Siemens Laborbericht 1995

[Kro56] F.A. Kröger and H.J. Vink, Solid State Physics, volume 3, p. 310-439, Academic Press, 1956

[Lan18] I. Langmuir, Journal of the American Chemical Society, volume 40, p. 1369, 1918

[Lun75] I. Lundström, M.S. Shivaraman, C. Svensson, *A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor*, Journal of Appl. Phys. 46(9), p. 3876-3881, 1975

[Mad89] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Sensors*, Academic Press, Boston, USA, 1989

[Mer96] Sicherheitsdatenblatt, Merck, 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisiloxan, 2/96

[Mey74] R.J. Meyer, E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Gallium*, Ausgabe von 1936, Seite 99, Springer Verlag, 1974

[Mül95] R. Müller, H. Schliesing, K. Soldner, *Prüfung und Analyse von Transformatoren durch Analyse der im Öl gelösten Gase*, Trafo-Union TU 81.5.19/1.95, Elektrizitätswirtschaft DK 621.314.212:543.8

- [Pas90] A.F. Pasquevich, *Hyp. Int.*, volume 60, p. 791, 1990
- [Pau80] L. Pauling, *The nature of silicon-oxygen bonds*, *Am. Mineral* 65, p. 321-323, 1980
- [Roy52] R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn, *J. Am. Soc.*, volume 74, p. 719, 1952
- [Roy53] R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn, *Industrial and Engineering Chemistry*, volume 45, p. 819, 1953
- [Roy70] R. Roy, *Classification of non-crystalline solids*, *J. Non-Cryst. Solids* 3, p. 33-40, 1970
- [Roy74] R. Roy, V.G. Hill, E.F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, volume 74, p. 719, 1974
- [Rug91] I. Ruge, *Halbleiter-Technologie*, Springer -Verlag, ISBN-3-540-53873-9, 1991
- [Sak86] S. Sakai, et al., Patentschrift DE 3227631 C2, Hitachi Ltd. Tokio/Tokyo, Tag der Veröffentlichung 6.3.86
- [San00] K. Sandor, H. Knözinger, M. Fleischer, H. Meixner, *Optimization and working mechanism of an ethanol filter for selective high-temperature methane gas sensors*, Proc. of the 8th international meeting on chemical sensors, p. 72, Basel, Switzerland, 2-5 July 2000
- [Sch88] Horst Scholze, *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer Verlag, 1988
- [Sch97] T. Schwebel, *Der Einfluß von Oberflächenmodifikationen auf die gassenitiven Eigenschaften und Gasumsetzung von Ga₂O₃-Dünnschichten*, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1997

[Sch98] T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, C.-D. Kohl, *CO-Sensor for domestic use based on high temperature stable Ga₂O₃ thin films*, Sensors and Actuators, B 49, p.46-51, 1998

[Set96] M. Seth, *Oberflächenmodifikationen an Ga₂O₃-Dünnschichten*, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996

[Ste99] H. Steffes, C. Imawan, F. Solzbacher, E. Obermeier, *Reactively RF-Sputtered In₂O₃ thin films for the detection of NO₂*, Proceedings of the 13th european conference on solid-state transducers, p. 449-450, September 12-15, The Hague, The Netherlands, 1999

[Sub90] E.C. Subbaro, *Ferroelectrics*, volume 102, p. 267, 1990

[Tem40] M.J. Temkin, V. Pushev, *Acta physicochim.*, volume 12, p. 327, 1940

[Tho78] J.A. Thoenton, A.S. Penfold, in : J.L. Vossen, W. Kern (Eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, p. 106, 1978

[Tip65] H.H. Tippins, *Physical Review*, volume 140, p. A316, 1965

[Vel82] G. Velasco, J.Ph. Schnell, M. Croset, *Sensors and Actuators*, volume 2, p. 371, 1982

[Wad00] K. Wada, M. Egashira, *Hydrogen sensing properties of SnO₂ subjected to surface chemical modification with ethoxysilanes*, Sensors and Actuators, B 62, p. 211-219, 2000

[Wai78] R.K. Waits, *Planar Magnetron Sputtering in: J.L. Vossen, W- Kerns(Eds.), Thin Film Processes*, Academic Press, 1978

[Wei54] A. Weiss, A. Weiss, *Zur Kenntnis der faserigen Siliziumdioxidmodifikation*, *Z. anorg. allg. Chem.* 276, p. 95-112, 1954

[Wei61] J. Weissbart, R. Ruka, Rev. Sci. Instr., volume 32, p. 593, 1961

[Wil87] D.E. Williams in: P.T. Mosley, B.C. Tofield (Eds.), Solid State Gas Sensors, IOP-Publishing, Bristol, England, p. 71, 1987

Anhang B: Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

V_o	für eine Leerstelle auf einem Sauerstoffplatz (=Sauerstoffleerstelle)
Ga_i^{**}	für zweifach positiv ionisiertes Galliumatom auf einem Zwischengitterplatz
n	Ladungsträgerdichte
E	thermische Defektstellen-Aktivierungsenergie
T	absolute Temperatur
Γ	Adsorptionsplatz
Q	Adsorptionenthalpie
MFC	<u>M</u> ass <u>F</u> low <u>C</u> ontroller
R_o	Grundwiderstand
R_{Gas}	Widerstand während Gasbeaufschlagung
σ	spezifische Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{fläche}}$	spezifische Flächenleitfähigkeit
d	Schichtdicke
HMDSO	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisiloxan
TEMS	Triethoxymethylsilan
ETMS	Ethoxy-Trimethylsilan
DEMS	Diethoxydimethylsilan
REM	<u>R</u> aster <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
IDT	<u>I</u> nter <u>d</u> igital <u>T</u> ransducer
c_i	Konzentration eines Gases in ppm
ΔC	Konzentrationsänderung des Gases
$\alpha_i(T)$	temperaturabhängiger Ostwaldkoeffizient
p_i	Partialdruck des Gases i
r.F.	relativer Feuchtegehalt

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Hr. Prof. Dr. I. Eisele sowie bei der Universität der Bundeswehr München für die Betreuung und das entgegengebrachte Interesse an dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei der Siemens AG, Zentralabteilung Technik, und im Besonderen bei Hr. Prof. Dr. H. Meixner für die umfassende und weitreichende Unterstützung bedanken. Erst die Bereitstellung einer solch großartigen Arbeitsumgebung hat diese Ergebnisse ermöglicht.

Mein spezieller Dank gilt Hr. Dr. habil. M. Fleischer für die zahlreichen und inspirierenden Diskussionen sowie die herausragende Betreuung in allen Phasen dieser Arbeit. Einem jeden Doktoranden sei ein solcher Betreuer vergönnt.

Zu großem Dank bin ich auch Dr. J. Frank verpflichtet, mit dem ich im Rahmen des Transformator-Projekts und bei zahlreichen anderen Tätigkeiten zusammen arbeiten durfte. Seine Vorgehens- und Arbeitsweise haben mich immer wieder motiviert, seine Erklärungen und Diskussionen mit mir haben großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Auf keinen Fall möchte ich aber vergessen mich bei allen Kolleginnen und Kollegen in der Abteilung CT MS 2 bedanken, die mir eine phantastische Integration in diese Abteilung und jegliche Hilfestellung zukommen ließen. In einem solchen Umfeld zu arbeiten ist inspirierend, der phantastische menschliche Umgang unterstützt einen auf vielfältige Weise.

Mein besonderer Dank gilt auch all meinen Freunden, die mir immer, auch in schwierigen Phasen der Arbeit, hilfsbereit und tatkräftig zur Seite standen.

Selbstverständlich möchte ich mich auch bei meiner Mutter und meiner Schwester für den umfassenden Rückhalt und bei meinem Taufpaten Dkfm. M. Stedile-Foradori mit Familie für die zahlreichen Unterstützungen bedanken.